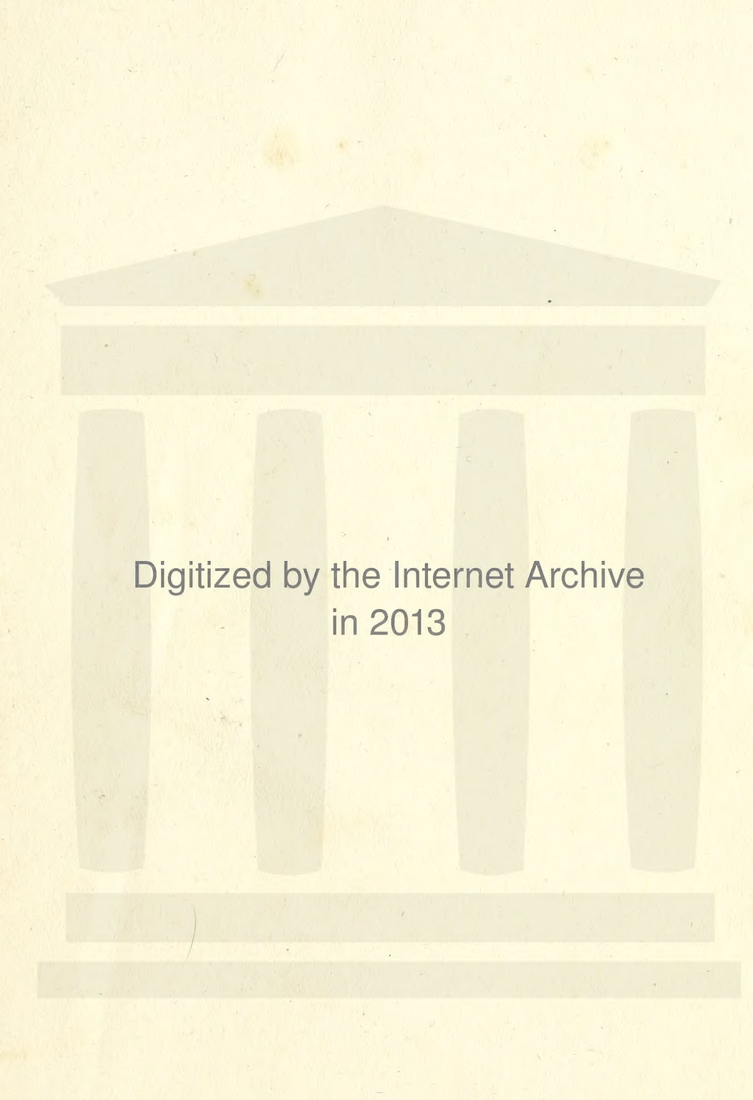
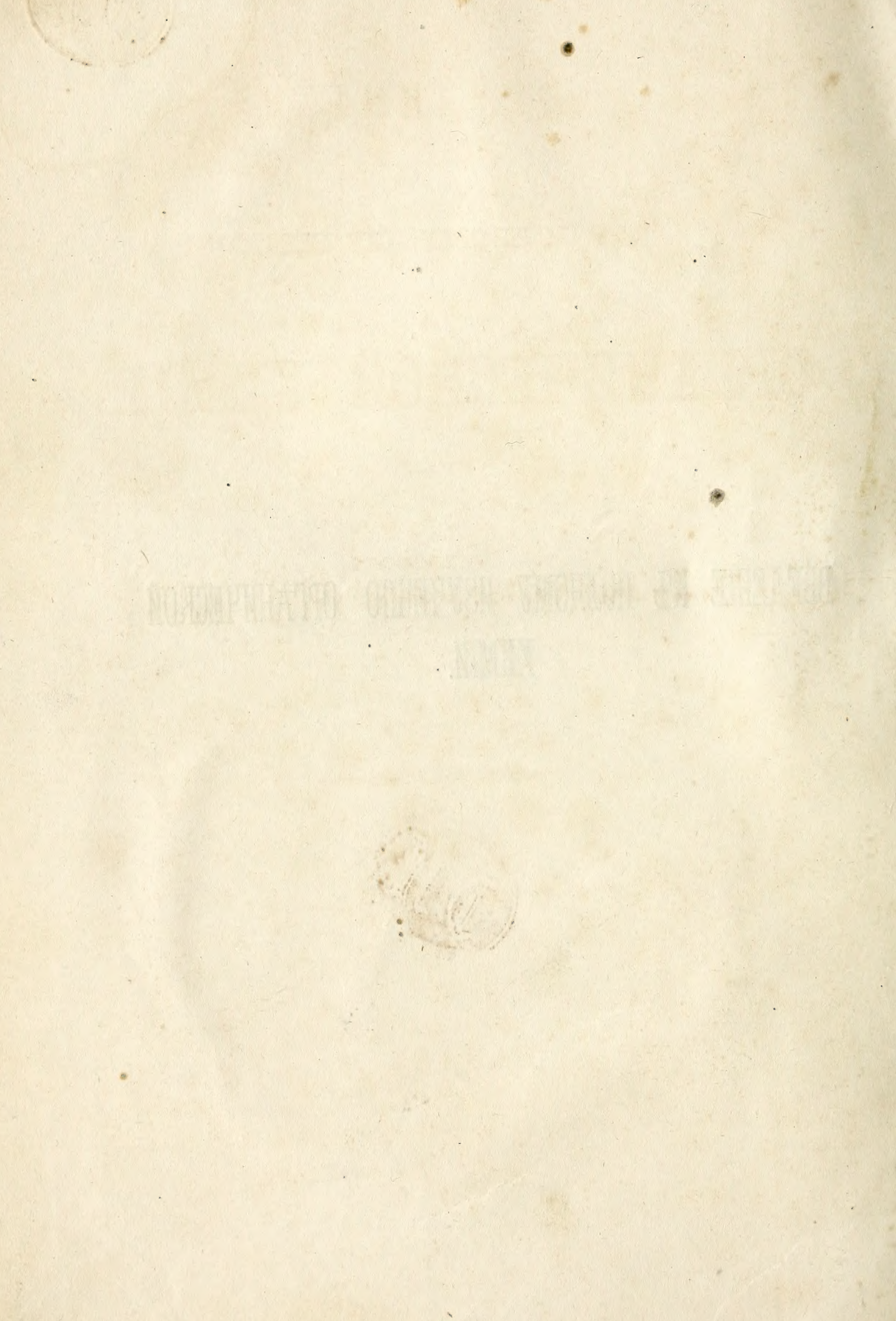


ВВЕДЕНІЕ КЪ ПОЛНОМУ ИЗУЧЕНІЮ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ.



ВВЕДЕНІЕ

КЪ ПОЛНОМУ ИЗУЧЕНІЮ

ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ,

А. Бутлерова,

ОРДИНАРНАГО ПРОФЕССОРА ХИМІИ ПРИ ИМПЕРАТОРСКОМЪ КАЗАНСКОМЪ УНИВЕРСИТЕТѢ.

КАЗАНЬ.

Изданіе П. И. Фанъ-деръ-Флитъ.

1864.

Дозволено цензурою. Казань, 25 января 1864.

В Типографии П. И. Фанъ-деръ-Флитъ.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Обыкновенно проходитъ не мало времени прежде, чѣмъ учащемуся химіи, отъ знакомства съ отдѣльными фактами, удается перейти къ пониманію общихъ выводовъ, соединяющихъ факты въ одно стройное цѣлое, и убѣдиться въ томъ, что эти выводы дѣйствительно представляютъ законное, необходимое слѣдствіе современнаго развитія фактическихъ знаній.—Между тѣмъ, только обобщенія, или такъ называемыя теоріи, кладутъ прочную основу дѣйствительному знанію, при которомъ факты, являясь связанными общими идеями, легко укладываются въ памяти, каждый на свое мѣсто, и становятся настоящими звѣньями научной системы.—Начинающій долженъ, по неволѣ, на вѣру принимать главнѣйшія изъ общихъ понятій, необходимыя для уразумѣнія явленій; но когда нѣкоторый запасъ

фактовъ уже сдѣлапъ, то всякій, кто недовольствуется отрывочными знаніями, годнымп только для узкихъ прикладныхъ цѣлей, и хочетъ поглубже заглянуть въ науку, чувствуетъ потребность сознательнаго усвоенія тѣхъ общихъ воззрѣній, которыя могутъ освѣтить ему дальнѣйшій путь. — Обязанныя своимъ происхожденіемъ химіи органической, эти воззрѣнія естественно связаны съ ея изученіемъ.

Для удовлетворенія упомянутой потребности назначается это «Введеніе».

Чтобы разрѣшить мою задачу, я счелъ нужнымъ вполнѣ, но сжато, изложить теоретическія понятія соотвѣтствующія, по крайнему моему убѣжденію, современному состоянію науки. Въ то же время, мнѣ казалось полезнымъ указать на дѣйствительное значеніе теорій въ химіи и предостеречь читателя отъ излишняго довѣрія къ нимъ. Чтобы рельефнѣе выставить это значеніе и дать возможность учащемуся отнестись, до нѣкоторой степени, критически къ различнымъ воззрѣніямъ, я излагаю, въ краткомъ историческомъ очеркѣ, главнѣйшія фазы развитія теоретической химіи. Факты, какъ основаніе общихъ понятій, необходимое для прочнаго знакомства съ теоріей, найдутъ

здѣсь мѣсто на столько, на сколько успѣли они сгруппироваться въ научную систему, и лишь въ той подробности, какая кажется необходимой, для ознакомленія съ общимъ ходомъ превращеній веществъ, и вообще—съ ихъ главнѣйшими свойствами. Мелкія частности, обыкновенно представляющія, такъ сказать, варіаціи на одну и ту же главную тему, мнѣ кажется, скорѣе могли бы помѣшать цѣльности картины, чѣмъ сдѣлать её болѣе ясною.— Наконецъ, понятія, принятыя здѣсь за основаніе, естественно приводятъ меня, въ концѣ предлагаемаго труда, къ попыткѣ охарактеризовать зависимость химическихъ отношеній тѣлъ отъ *химическаго строенія*.

Осмѣливаюсь думать, что существующія нынѣ руководства не сдѣлаютъ моего «Введенія» излишнимъ. Изъ новѣйшихъ сочиненій по органической химіи, изданныхъ не въ Россіи, однѣ ставятъ, правда, теорію на видномъ мѣстѣ, но, по своей подробности, едва ли могутъ считаться удобными для начинающихъ,—другія не подвинулись, въ теоретическомъ отношеніи, далѣе Gerhardt'а, или даже отстали отъ него. Единственный и отличный, русскій

оригинальный учебникъ органической химіи Менделѣева, — учебникъ не распространенный въ западной Европѣ, безъ сомнѣнія, только потому, что для него не нашлось еще переводчика,—помѣщаетъ теоретическія воззрѣнія не вполнѣ и на второмъ планѣ: онъ знакомитъ съ ними, но едва ли можетъ привести къ отчетливому пониманію необходимой связи, существующей между теоріей и фактами. Притомъ, смѣю думать, теоретическія понятія, здѣсь изложенныя, не представляютъ простаго повторенія того, что было уже сказано въ сочиненіяхъ другихъ авторовъ.

А. Бутлеровъ.

Казань, 14 января 1864.

ОБЩІЯ ПОНЯТІЯ.

1. Разсматривая свойства химически-сложныхъ веществъ, легко отличить два типа и причислить къ тому или другому изъ нихъ значительную часть этихъ веществъ. Представителями перваго типа можетъ служить большинство минералловъ.—Вещества эти, при нагрѣваніи, при дѣйствіи воздуха и влажности, не измѣняются, или измѣняются весьма медленно и трудно. Вещества другаго типа, напротивъ, при тѣхъ же условіяхъ легко подвергаются измѣненію, таковы, на примѣръ, сахаръ, дерево, яичный бѣлокъ и проч. Возвышенная температура, безъ доступа воздуха, разрушаетъ ихъ, производя массу новыхъ продуктовъ; при доступѣ воздуха онѣ способны сгарать безъ остатка; при средней температурѣ, дѣйствіи воздуха и влажности, они обыкновенно подвергаются измѣненіямъ, извѣстнымъ подъ названіемъ гніенія, тлѣнія.

Химія органическая есть химія углерода.

Постоянствомъ, неизмѣняемостью характеризуются преимущественно тѣла, составляющія принадлежность мертвой, минеральной природы; а измѣнчивость, напротивъ, принадлежитъ въ особенности тѣмъ веществамъ, которыя свойственны организмамъ животныхъ и растеній. Вещества этого послѣдняго разряда отличаются названіемъ *органическихъ*, отъ тѣлъ перваго отдѣла—*неорганическихъ* или *минеральныхъ*.— Отсюда ведется и дѣленіе Химіи на *неорганическую и органическую.*

2. Отъ понятія, выражаемаго эпитетомъ «органическій», необходимо отличить понятіе, заключающееся въ словѣ «организованный», обозначающемъ особую форму

вещества. Форма эта условливается вліяніемъ органическаго процесса. Такъ, древесина—вещество органическое—можетъ являться въ организованной формѣ, на пр. въ видѣ растительной клѣтки, или аггрегата многихъ клѣтокъ, въ видѣ опредѣленной ткани, волокна и т. п. Эта организованная форма можетъ быть разрушена раствореніемъ, и древесина, полученная чрезъ осажденіе раствора въ безформенномъ, порошковатомъ состояніи, не будетъ измѣнена химически и останется по прежнему органическимъ веществомъ.

3. Легко отличить два типа, указанныя выше, если дѣло идетъ о большинствѣ химически-сложныхъ веществъ, но провести естественную, и рѣзкую границу между всѣми неорганическими и всѣми органическими веществами—не возможно.

Точно также какъ изъ минеральныхъ веществъ, химическимъ путемъ, можетъ быть приготовлено множество новыхъ соединеній, не встрѣчающихся въ природѣ, такъ и изъ органическихъ тѣлъ, природой доставляемыхъ, получается искуственно масса производныхъ. Эти послѣднія, хотя и не выработаны непосредственно организмомъ, обладаютъ вообще характеристическими признаками органическихъ веществъ.

Прежде думали, что такія искусственныя органическія тѣла могутъ быть получаемы только чрезъ превращенія естественныхъ органическихъ веществъ,—что образованіе неорганическихъ соединеній зависитъ отъ одного химизма, органическія же происходятъ при соединеніи особой силы, присущей живымъ организмамъ. Полагали, что, управляя химизмомъ, можно производить искусственно однѣ неорганическія вещества, что синтезъ органическихъ тѣлъ недоступенъ. Факты опровергли это мнѣніе: въ 1828 году Wöhler получилъ искусственно, изъ элементовъ, мочевину—одно изъ веществъ вырабатываемыхъ животнымъ организмомъ. Нынѣ, послѣ блестящихъ открытій Berthelot, Kolbe и другихъ химиковъ, наука обладаетъ способами синтетическаго приготовленія множества тѣлъ, которыя всегда причислялись къ числу органическихъ: винный спиртъ, уксусъ, сахаристыя вещества и проч. могутъ быть получаемы изъ эле-

ментовъ. Фактовъ этихъ достаточно, чтобы ручаться за возможность синтетическаго полученія каждаго органическаго тѣла, и нѣтъ сомнѣнія, что при образованіи ихъ, дѣйствуетъ сила тождественная съ той, которая производитъ минеральныя соединенія. И такъ, происхожденіе не можетъ служить характеристическимъ признакомъ органическихъ тѣлъ.

4. Неизмѣняемость минеральныхъ веществъ и легкоизмѣняемость органическихъ—признаки совершенно относительные. Сахаръ, въ чистомъ состояніи, не измѣняется отъ дѣйствія одного воздуха, въ продолженіи многихъ лѣтъ, между тѣмъ какъ на пр. сѣроводородъ, іодоводородъ, закисныя соли желѣза и т. п. легко и довольно быстро окисляются на воздухѣ.—Винный спиртъ, при нагрѣваніи до кипѣнія, только улетучивается, при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ, до температуры значительно высшей его точки кипѣнія, — не измѣняется, тогда какъ перекись водорода, нѣкоторыя изъ соединеній хлора съ кислородомъ и т. п. легко разлагаются даже при обыкновенной температурѣ. Органическое вещество, извѣстное подъ названіемъ нафталина, состоящее изъ угля и водорода, не только неизмѣняется при краснокалильной температурѣ, но даже образуется при ней. Оно получается, на примѣръ, при пропусканіи паровъ виннаго спирта чрезъ раскаленную до красна трубку, между тѣмъ какъ бертоллетова соль теряетъ кислородъ при нагрѣваніи, сравнительно, незначительномъ. Легкоизмѣняемость, слѣдовательно, также не можетъ служить отличительнымъ признакомъ органическихъ веществъ.

5. Что касается до состава, то выше указано было на способность органическихъ веществъ сгорать безъ остатка на счетъ кислорода воздуха, причемъ продуктами горѣнія, въ значительномъ большинствѣ случаевъ, являются углекислота и водяной паръ. Если собрать, взвѣсить эти продукты, и сумму вычисленнаго изъ нихъ вѣса угля и водорода сравнить съ вѣсомъ сгорѣвшаго органическаго вещества, то оказывается, что иногда она равняется ему, иногда бываетъ меньше. Въ первомъ случаѣ составными частями сгорѣвшаго тѣла очевидно были уголь и водородъ, во второмъ—уголь, водородъ и

кислородъ. Нерѣдко, при горѣніи, выдѣляется въ свободномъ состояніи азотъ, и тогда, слѣдовательно, этотъ элементъ также заключался въ составѣ органическаго тѣла. Одинъ изъ этихъ 4-хъ элементовъ—углеродъ представляетъ всегдашнюю, необходимую составную часть каждаго органическаго вещества; изъ трехъ другихъ можетъ не доставать одного или двухъ. Такъ бываетъ въ большинствѣ случаевъ, и между тѣмъ, не смотря на ограниченность числа своихъ элементарныхъ составныхъ частей, органическія вещества, по разнообразію, не уступаютъ минеральнымъ. Въ образованіи этихъ послѣднихъ участвуютъ около 60 элементовъ, въ большинствѣ органическихъ—2, 3 или много 4, за то пропорціи, въ которыхъ соединяются эти четыре элемента, безконечно разнообразны. Разнообразіе минеральныхъ веществъ условливается преимущественно разнообразіемъ элементарныхъ составныхъ частей, разнообразіе органическихъ—разнообразіемъ пропорцій и, какъ показано будетъ ниже, способовъ соединенія. Не трудно догадаться, что одинаковость составныхъ частей въ тѣлахъ органическихъ кладетъ на ихъ свойства тотъ общій типическій характеръ, на который указано было выше. Съ другой стороны, однакожъ, въ органической природѣ встрѣчаются тѣла, заключающія, кромѣ названныхъ составныхъ частей, сѣру и фосфоръ, а искусственно можно ввести въ составъ ихъ и другіе элементы; въ самомъ дѣлѣ извѣстны органическія вещества, содержащія мышьякъ, ртуть, олово, свинецъ. Такіе факты заставляютъ предполагать, что всѣ элементы способны находиться въ составѣ органическихъ веществъ, и это обстоятельство уничтожаетъ возможность указать на такое различіе между составомъ органическихъ и составомъ минеральныхъ веществъ, которое могло бы служить для естественнаго разграниченія обоихъ отдѣловъ.

6. Всѣ другіе признаки, на которыхъ пытались основать характеристику органическихъ соединеній, на столько же несостоятельны. Но, если нѣтъ возможности найти естественную границу между ними и минеральными веществами, то тѣмъ не менѣе легко, въ видахъ удобства, условно отличить оба класса. Съ одной стороны,

угольная кислота, окись углерода, легкій углеродный водородъ (болотный газъ) и т. п. причислявшіеся обыкновенно, и еще часто причисляемые къ тѣламъ минеральнымъ, находятся, по химическимъ превращеніямъ, въ близкомъ отношеніи къ тѣламъ, которыя всегда и всѣми принимались за органическія; съ другой стороны, тѣла когда либо считавшіеся органическими всѣ безъ исключенія заключаютъ въ составѣ углеродъ.

На этомъ основаніи всего удобнѣе принять названіе органическаго вещества за синонимъ *углеродистаго соединенія.* Всѣ тѣла, содержащія углеродъ, должны тогда войти въ область органической химіи, или правильнѣе, эта послѣдняя должна получить названіе *химіи углеродистыхъ соединеній.* Безъ сомнѣнія, описаніе этихъ соединеній должно было бы найти свое мѣсто въ химической системѣ вообще, но обиліе предлежащаго матеріала, своеобразность химическаго характера и самая важность этихъ веществъ, даютъ поводъ къ образованію въ наукѣ особаго отдѣла изъ описанія углеродистыхъ соединеній - отдѣла, если не совсѣмъ естественнаго и правильнаго, за то вполнѣ удобнаго.

Общій ходъ развитія органической химіи.

7. Когда органическая химія начала развиваться, когда отрывочныя знанія объ органическихъ веществахъ начали группироваться въ систему, неорганическая химія находилась уже въ состояніи значительнаго научнаго совершенства. Естественнымъ слѣдствіемъ этого было то; что законы, открытые въ неорганической химіи, приложены были къ химіи органической. Подъ вліяніемъ ихъ началась, и значительно подвинулась впередъ разработка этой части науки. Но если неорганическая химія сначала служила для развитія химіи органической, то въ новѣйшее время, наоборотъ, послѣдняя сторицей заплатила все то, что она заняла у первой; законы выработавшіеся въ органической химіи начали прилагаться къ химіи минеральной и первая далеко опередила вторую.

Опредѣленныя пропорціи соединеній.

8. Изученіе углеродистыхъ веществъ преимущественно служило въ химіи къ уясненію законовъ и развитію общихъ понятій. Убѣжденіе, что законы эти одни и тѣже, какъ для углеродистыхъ веществъ, такъ и для

тѣлъ, несодержащихъ углерода, нынѣ уже окрѣпло и потому, приступая къ органической химіи, полезно будетъ прослѣдить тотъ путь, который начинаясь отъ фактовъ достигаетъ общихъ выводовъ, составляющихъ нынѣ достояніе науки.

Вещества простыя или сложныя вступаютъ въ соединеніе въ опредѣленныхъ пропорціяхъ по вѣсу и по объему. Вѣсовыя пропорціи обыкновенно весьма просты, также просты и пропорціи объемныя, если для измѣренія ихъ брать тѣла въ газообразномъ состояніи. Опытъ показываетъ, что два тѣла, которыхъ опредѣленное количество по вѣсу, входящее въ соединеніе, въ простѣйшемъ случаѣ, будетъ A и B, нерѣдко могутъ кромѣ тѣла AB, образовать еще соединенія въ болѣе сложныхъ пропорціяхъ, на примѣръ, AB_2, A_2B, AB_3, A_2B_3 и т. п. Пропорціи эти выражаются знаками и формулами. Опытъ показываетъ также, что изъ всѣхъ элементарныхъ веществъ, водорода нужно по вѣсу всего меньше для образованія химическихъ соединеній. Такимъ образомъ естественно принять за единицу количество водорода, входящее въ соединеніе, для того чтобы, сравнивая съ этой единицей соотвѣтствующія количества другихъ тѣлъ, выразить ихъ числами.

9. Принявъ вѣсъ соединяющагося водорода за единицу, найдемъ изъ опыта, что съ этою единицею, то есть съ 1 ч. по вѣсу водорода, входитъ въ соединеніе, по меньшей мѣрѣ, 8 ч. по вѣсу, кислорода, 16 ч. сѣры, 3 ч. углерода, $4^2/_3$ ч. азота, 35.5 ч. хлора. Выразивъ эти количества знаками

по вѣсу,	по вѣсу,	по вѣсу.
H=1 ч.	O=8 ч.	S=16 ч.
C=3 ч.	$N=4^2/_3$ ч.	$Cl=35^1/_2$ ч.

получимъ для водородныхъ соединеній, заключающихъ наименьшія количства названныхъ элементовъ, слѣдующія формулы:

вода,	сѣроводородъ,	болотный газъ,	амміакъ,	хлористоводородная кислота.
HO	HS	CH	NH	HCl

Опытъ показываетъ также, что для образованія химическаго соединенія съ 8 ч. кислорода (=O), съ 16 ч. сѣры (=S) нужны поменьшей мѣрѣ тѣже 3 ч. (=C) угля, какъ и для соединенія съ 1 ч. водорода,—что на 35.5 ч. хлора (=Cl) надо опять, по крайней-мѣрѣ, 8 ч. кислорода, 3 ч. угля, $4^2/_3$ ч. (=N) азота. Очевидно, что вѣсовыя количества упомянутыхъ элементовъ, входящія въ соединеніе съ единицей водорода, будутъ вмѣстѣ и количествами, въ которыхъ эти вещества соединяются, во многихъ случаяхъ, между собою. Сохраняя выше приведенные знаки, можно слѣдовательно выразить соединеніе кислорода и сѣры съ наименьшимъ количествомъ углерода формулами:

углекислота,		углесѣра,
CO	и	CS

и соединеніе хлора съ наименьшими количествами кислорода, угля и азота—формулами:

хлорноватистый ангидридъ,	хлористый углеродъ соотвѣт. болотному газу,	хлористый азотъ,
ClO	CCl	HCl

И такъ, знаки O, S, C, N, Cl выражаютъ тѣ наименьшія количества кислорода, сѣры, угля, азота и хлора въ которыхъ эти элементы должны быть взяты для того, что бы удовлетворить стремленіе къ соединенію одной единицы водорода; изъ числа этихъ знаковъ C, O, N выражаютъ, вмѣстѣ съ тѣмъ, наименьшія количества, которыми насыщаются 35, 5 ч. хлора (=Cl) и, въ тоже время, 3 части по вѣсу углерода, выражаемыя знакомъ C, представляютъ minimum этого элемента, необходимый для соединенія съ O (=8 ч.) и S (=16 ч.).

Эквив аленты элементовъ.

Такимъ образомъ, выражаемыя знаками вѣсовыя количества элементовъ, обладающія равнымъ химическимъ значеніемъ, по отношенію къ единицѣ водорода, часто оказываются равнозначущими и при образованіи соединеній между собою. Количества эти заслуживаютъ поэтому названіе *эквивалентныхъ* (равно стоящихъ) количествъ или *эквивалентовъ*.

Изъ сказаннаго видно, что и въ тѣхъ случаяхъ, когда водородистое соединеніе элемента неизвѣстно, вѣсъ его эквивалента можетъ быть опредѣленъ съ значительной степенью вѣроятности. Такъ, на примѣръ, натрій, не соединяющійся съ водородомъ, входитъ въ соединеніе, съ 35.5 ч. хлора, въ количествѣ 23 частей; и эти 23 части натрія требуютъ для соединенія, по меньшей мѣрѣ, 8 ч. кислорода, 16 ч. сѣры. Отсюда заключаютъ, что вѣсъ эквивалента натрія будетъ 23, (Na=23).

Кратныя пропорціи.

10. Два элемента, какъ уже было сказано, часто могутъ соединяться не въ одной, а въ нѣсколькихъ пропорціяхъ и всѣ эти пропорціи находятся между собою въ простой зависимости: если въ простѣйшемъ случаѣ соединеніе заключаетъ по одному эквиваленту каждой изъ двухъ составныхъ частей, то число эквивалентовъ ихъ, заключающихся въ другихъ соединеніяхъ будетъ кратное отъ единицы. Такимъ образомъ, знаки эквивалентныхъ количествъ элементовъ могутъ служить для выраженія формулами и тѣхъ соединеній, гдѣ являются пропорціи болѣе сложныя. Напримѣръ, извѣстны соединенія 1-ой ч. водорода съ 16-ю ч. кислорода,—съ 4-мя и съ 6-ю ч. углерода; 8-ми частей кислорода съ 6 ч. угля и т. п. Удерживая вышеприведенные знаки эквивалентовъ, получимъ для этихъ соединеній слѣдующія формулы:

перекись водорода,	водородистый эфилъ,	эфиленъ,	окись углерода.
HO_2	C_4H_3	C_2H	C_2O

Но если элементы, соединяющіеся въ пропорціи 1 экв. на 1 экв. могутъ соединяться и въ пропорціяхъ болѣе сложныхъ, то естественно ожидать, что найдутся и такія элементы, между которыми соединеніе въ простѣйшей пропорціи (1:1) не происходитъ вовсе. Въ самомъ дѣлѣ, на примѣръ, сѣра образуетъ съ кислородомъ соединенія:

ангидридъ сѣрнистой кислоты,	ангидридъ сѣрной кислоты,
SO_2	SO_3

а соединеніе SO, неизвѣстно. Вотъ почему не достаточно знать составъ какого либо соединенія двухъ элементовъ, для достовѣрнаго опредѣленія вѣса эквивалента одного изъ нихъ, когда вѣсъ эквивалента другаго элемента извѣстенъ. Нельзя также сдѣлать положительнаго заключенія о вѣсѣ эквивалента тѣла, по составу его водородистаго соединенія, не убѣдившись предварительно, что такое соединеніе заключаетъ возможно-наименьшее количество этого тѣла. Вмѣстѣ съ тѣмъ, становится понятно, что чѣмъ болѣе изслѣдовано соединеній извѣстнаго элемента, тѣмъ достовѣрнѣе будетъ выведенное изъ ихъ состава заключеніе о вѣсѣ эквивалента этого элемента.

Вѣсовыя количества сложныхъ веществъ вступающія въ реакціи. Различные виды реакцій, которымъ сложныя тѣла подвергаются.

11. Вещества сложныя, подобно элементамъ вступаютъ въ химическое взаимнодѣйствіе между собою, или съ простыми тѣлами, не иначе какъ въ опредѣленномъ количествѣ по вѣсу. Само собою разумѣется, что это количество необходимо представляетъ сумму вѣса всѣхъ элементарныхъ эквивалентовъ, изъ которыхъ сложное вещество составлено. Въ самомъ дѣлѣ, если эквивалентъ водорода (H=1), соединяясь съ эквивалентомъ хлора (Cl=35,5), даетъ хлористоводородную кислоту (HCl=36,5), то ясно, что именно 36,5 частей этой кислоты, а не меньшее какое либо количество, должны представлять minimum ея, вступающій въ химическое взаимнодѣйствіе съ другими веществами. Раздѣлить это количество—значило бы принять, что водородъ можетъ участвовать въ химическихъ реакціяхъ въ количествѣ меньшемъ единицы, а это не имѣло бы смысла, такъ какъ всякое обозначеніе состава тѣлъ формулами, и выраженіе вѣсовыхъ количествъ реагирующихъ веществъ числами, основывается именно на сравненіи ихъ съ наименьшимъ, входящимъ въ соединеніе, количествомъ водорода (H=1), условно принимаемомъ за единицу.

Въ самой натурѣ сложныхъ веществъ лежитъ возможность химическихъ измѣненій такого рода, которыя для простаго эквивалента немыслимы: сложное тѣло AB, не только можетъ, подобно простому, вступить въ соединеніе съ элементомъ C, или сложнымъ веществомъ CD, но можетъ еще разлагаться, можетъ подвергаться измѣненію, при которомъ одна изъ его составныхъ частей

выдѣляется въ свободномъ состояніи, замѣщаясь новымъ веществомъ (напр. AB и C даютъ AC и B), — можетъ также вступить, съ другими сложными веществами, въ такъ называемое *двойное разложеніе,* при чемъ оба тѣла помѣняются своими составными частями (AB и CD дадутъ напр. AC и BD). Реагирующія вещества могутъ быть, во всѣхъ этихъ случаяхъ, весьма различной сложности. Также, новыя тѣла, происходящія чрезъ разложеніе сложнаго вещества, или составная часть вытѣсняемая и та, которая переходитъ въ новое соединеніе или, наконецъ, тѣ составныя части, которыми сложныя вещества мѣняются, могутъ быть не только элементами, но и группами болѣе или менѣе сложными.

Эквиваленты сложныхъ тѣлъ.

12. Вещества сложныя сравнительно рѣдко подвергаются соединенію, гораздо чаще встрѣчаются у нихъ, напротивъ, другіе изъ упомянутыхъ случаевъ химическаго измѣненія. Многія изъ сложныхъ веществъ даже вовсе лишены способности соединяться, но могутъ подвергаться замѣщеніямъ и двойнымъ разложеніямъ. Согласно этому, только въ нѣкоторыхъ случаяхъ представляется возможность говорить объ эквивалентѣ сложнаго вещества въ томъ смыслѣ, какъ объ эквивалентѣ простаго тѣла.

Изъ тѣлъ, которыхъ формулы приведены выше, окись углерода $C_2O=14$ обладаетъ, на примѣръ, способностью входить въ соединеніе съ хлоромъ. При этомъ, съ 35,5 ч. хлора, соединяются 14 частей окиси углерода, т. е. образуется тѣло C_2OCl. По составу этого соединенія можно съ вѣроятностью заключить, что формула $C_2O=14$ выражаетъ дѣйствительно одинъ эквивалентъ углеродной окиси. Аммiакъ $NH=5^2/_3$ имѣетъ способность входить въ соединеніе съ хлористоводородной кислотой $HCl=36,5$, но при этомъ, съ 36,5 частями послѣдняго вещества, соединяются не $5^2/_3$ ч. амміака а 17 ч. т. е. 3(NH), и образуется тѣло N_3H_4Cl. Если бы извѣстно было, что $HCl=36,5$ представляетъ одинъ эквивалентъ соляной кислоты, то фактъ этотъ дѣлалъ бы вѣроятнымъ, что эквивалентъ амміака долженъ быть выраженъ формулою N_3H_3, но случаевъ соединенія соляной кислоты съ какимъ либо элементарнымъ эквивалентомъ неизвѣстно,

и потому, образованіе соединенія N_3H_4Cl не разрѣшаетъ вопроса объ эквивалентѣ амміака. Съ другой стороны, есть случаи, въ которыхъ 17 ч. амміака, т. е. количество, изображаемое формулою N_3H_3, вступаетъ въ соединеніе, не съ двумя различными и предварительно уже соединенными между собою эквивалентами, какіе представляетъ соляная кислота, но съ двумя эквивалентами тожественными. Отсюда приходится заключить, что эквивалентъ амміака будетъ вѣсить $8^1/_2$, и что формула N_3H_3 изображаетъ два эквивалента. Формула эта не дѣлится на два (см. § 11), а формула NH изображаетъ, такимъ образомъ, не эквивалентъ, а только $^2/_3$ эквивалента; слѣдовательно, въ этомъ—и въ подобныхъ случаяхъ, не смотря на способность сложнаго вещества соединяться, является необходимость отказаться отъ выраженія формулой его эквивалента.

Химическая частица и частичныя формулы.

Что касается до сложныхъ веществъ, лишенныхъ способности соединяться и подвергающихся только замѣщеніямъ или двойнымъ разложеніямъ, то объ эквивалентахъ ихъ не можетъ быть и рѣчи. Но такъ какъ подобныя вещества, тѣмъ не менѣе, вступаютъ въ реакціи не иначе, какъ въ количествахъ опредѣленныхъ, для многихъ же веществъ, заключающихъ элементарную составную часть въ количествѣ одного только эквивалента, или вообще—въ нечетномъ количествѣ эквивалентовъ, формулы дѣлиться не могутъ, то можно говорить о наименьшихъ количествахъ, въ которыхъ вещества вступаютъ въ химическое взаимодѣйствіе съ количествами, выражаемыми такими формулами, которыя не способны дѣлиться, или вообще—о *наименьшихъ количествахъ, въ которыхъ вещества участвуютъ въ реакціяхъ*. Очевидно, что понятіе объ этихъ количествахъ, или такъ называемой *химической частицѣ* веществъ (Molecül), совершенно отлично отъ понятія объ эквивалентѣ. Частичныя количества изображаются *частичными формулами*, выражающими вѣсъ частицъ относительно эквивалента водорода (H=1). Опытъ показываетъ, напримѣръ, что не только для соединенія съ 36,5 ч. (=HCl) хлористоводородной кислоты, но и вообще, для какихъ бы то ни было реакцій съ частичными количествами другихъ веществъ, аммiа-

ка всегда надобно не менѣе 17 ч. по вѣсу, то есть—количество N_3H_3. Для того, чтобъ дать амміаку формулу NH, какъ выраженіе количества, въ которомъ онъ реагируетъ, надобно было бы имѣть возможность раздѣлить на 3, формулы другихъ веществъ, подвергающихся его химическому дѣйствію. Но множество этихъ формулъ, также какъ и формула HCl, не дѣлимы, и остается принять, что вѣсъ химической частицы амміака=17 и что частичная формула его N_3H_3.

Частичныя формулы углеродистыхъ соединеній.

13. Разнообразіе углеродистыхъ соединеній, какъ уже было замѣчено, условливается не столько разнообразіемъ составныхъ частей, сколько разнообразіемъ пропорцій. Нѣсколько примѣровъ, относящихся къ этимъ соединеніямъ, могутъ, по этому, всего лучше показать, какимъ образомъ разностороннее изученіе реакцій приводитъ къ опредѣленію вѣса частицы тѣла. Анализъ показываетъ, на примѣръ, что винный спиртъ заключаетъ, на 12 ч. угля, 3 ч. водорода и 8 ч. кислорода. Простѣйшее выраженіе этого факта формулой будетъ C_4H_3O, но частица виннаго спирта можетъ быть также $C_8H_6O_2$, $C_{12}H_9O_3$ т. е. болѣе вдвое, втрое и т. д.

Анализируя уксусную кислоту, находятъ, что въ ней, на два эквивалента угля ($3\times2=6$ ч.), находится одинъ эквивалентъ водорода (1 ч.) и одинъ эквивалентъ кислорода (8 ч.), но остается рѣшить, будетъ ли частичная формула уксусной кислоты C_2HO или больше. Извѣстно, что натрій (Na=23) можетъ замѣстить часть водорода въ спиртѣ и уксусной кислотѣ, и анализъ такихъ производныхъ показываетъ, что въ винномъ спиртѣ замѣщается имъ $^1/_6$, а въ уксусной кислотѣ $^1/_4$ часть всего, содержащагося въ нихъ, водорода. Слѣдовательно, если спиртъ $C_4H_3O=3\times4+3+8=23$, а уксусная кислота $C_2HO=3\times2+1+8=15$, то приходится заключить, что въ первомъ вытѣсняется $^1/_2$H и входитъ $11^1/_2$ частей по вѣсу натрія т. е. $^1/_2$Na, во второй—вытѣсняется $^1/_4$ H и входитъ $5^3/_4$Na. Но, такъ какъ, все обозначеніе вѣса эквивалентовъ числами основывается на сравненіи ихъ съ эквивалентомъ водорода, какъ единицею, то объясненіе реакціи, какъ выдѣленія полъ-единицы водорода, не имѣло бы смысла, и становится необходимымъ

формулу спирта удвоить, а формулу уксусной кислоты учетверить, то есть считать частицу перваго =46, а второй=60; тогда реакція, въ обоихъ случаяхъ, представитъ замѣщеніе одного эквивалента H, однимъ эквивалентомъ Na, и формулы будутъ:

винный спиртъ, его натронное производное,

$C_8H_6O_2=3\times8+6+8\times2=46$ $C_8H_5NaO_2$

уксусная кислота, ея натронная соль.

$C_8H_4O_4=3\times8+4+8\times4=60$ $C_8H_3NaO_4$

14. Съ уксусной кислотой сходна, по многимъ свойствамъ, кислота масляная или бутириновая, простѣйшая формула которой, выведенная изъ анализа, будетъ

$$C_4H_2O=3\times4+2+8=22.$$

Если замѣстить въ ней часть водорода натріемъ, то оказывается, что при этомъ вытѣсняется $^1/_8$ часть всего, содержащагося въ кислотѣ, водорода т. е., при вышеприведенной формулѣ—$^1/_4$ H, и вмѣсто него входитъ натрій въ количествѣ $^1/_4$ $Na=5^3/_4$. Чтобы получить, для натронной соли бутириновой кислоты, формулу, содержащую цѣлый эквивалентъ натрія, необходимо учетверить выраженіе C_4H_2O, выведенное изъ анализа, и бутириновая кислота обозначится формулой $C_{16}H_8O_4=3\times16+8+8\times4=88$, а бутиринокислый натрій—формулой $C_{16}H_7NaO_4$.

15. Встрѣчаются и такіе случаи, въ которыхъ соображенія, подобныя изложеннымъ, не представляютъ критеріума, вполнѣ достаточнаго для опредѣленія формулы. Такъ напр. въ углеводородѣ, извѣстномъ подъ названіемъ маслороднаго газа или эфилена, на 6 частей по вѣсу угля, находится одна часть водорода; слѣдовательно простѣйшее выраженіе его состава будетъ C_2H. Эфиленъ имѣетъ способность соединяться съ хлоромъ и образовать маслобразное вещество—такъ называемую жидкость голландскихъ химиковъ или хлористый эфиленъ, въ которомъ на одинъ эквивалентъ хлора $Cl=35{,}5$ ч.

входятъ 14 ч., по вѣсу, эфилена$=C_4H_2=3\times4+2=14$. Изъ опыта съ хлоромъ выводится, слѣдовательно, для эфилена формула C_4H_2. Далѣе, эфиленъ имѣетъ способность прямо соединяться, при извѣстныхъ условіяхъ, съ водой и переходить въ винный спиртъ, для котораго найдена формула $C_8H_6O_2$. На оборотъ, изъ спирта, при нагрѣваніи съ концентрированной сѣрной кислотой, происходитъ опять эфиленъ. Ясно, что между составомъ эфилена и виннаго спирта существуетъ тѣсная связь, которая тогда только объясняется легко и просто, когда для эфилена будетъ принята формула $C_8H_4=3\times8+4=28$, заключающая столько же паевъ углерода, какъ и винный спиртъ. Соединеніе эфилена съ Cl выразится тогда формулой $C_8H_4Cl_2$. При формулѣ C_4H_2, отношеніе эфилена къ винному спирту выразилось бы уравненіемъ $C_8H_6O_2-H_2O_2=2C_4H_2$, при формулѣ C_8H_4, это уравненіе переходитъ въ

$$C_8H_6O_2-H_2O_2=C_8H_4.$$

Въ первомъ случаѣ приходится предположить, что изъ одной частицы спирта, происходитъ двѣ частицы эфилена, и, на оборотъ, для образованія одной частицы спирта, необходимы двѣ частицы эфилена, во второмъ—оба вещества являются въ равномъ числѣ частицъ. Обстоятельство это даетъ формулѣ C_8H_4 уже значительную вѣроятность, но превращеніе хлористаго эфилена, при дѣйствіи на него алкогольнаго раствора ѣдкаго кали окончательно подтверждаетъ ее: $C_8H_4Cl_2$ и KHO_2 даютъ новое вещество съ формулой C_8H_3Cl, хлористый калій KCl, и воду 2HO. Формула новаго соединенія—хлористаго винила C_8H_3Cl,—не дѣлится на 2, и если бы эфиленъ былъ C_4H_2, а его хлористое производное—C_4H_2Cl, то, для объясненія образованія хлористаго винила, пришлось бы сдѣлать мало вѣроятное предположеніе, что одна частица хлористаго эфилена переходитъ въ C_4H, и группа эта соединяется съ неизмѣненной частицей хлористаго эфилена, образуя C_8H_3Cl.

16. Другой подобный же случай заключается въ слѣдующемъ: кислота бутириновая имѣетъ способность, при дѣй-

ствіи окисляющихъ веществъ, напримѣръ—азотной кислоты, превращаться въ такъ называемую янтарную кислоту. Простѣйшее выраженіе состава янтарной кислоты, выведенное изъ анализа, будетъ $C_8H_3O_4$.—Янтарная кислота, насыщенная натромъ, образуетъ соль, въ которой, для вышеприведенной формулы, одинъ эквивалентъ водорода замѣщенъ однимъ эквивалентомъ натрія, т. е. форла соли будетъ $C_8H_2NaO_4$. Слѣдовательно, опытъ соотвѣтствующій тому, который заставляетъ составъ алкоголя и уксусной кислоты выражать формулами $C_8H_6O_2$ и $C_8H_4O_4$, а бутириновой кислоты—формулой $C_{16}H_8O_4$, подтверждаетъ, для янтарной кислоты, формулу $C_8H_3O_4$, найденную анализомъ. Но бутириновая кислота даетъ янтарную кислоту, а эта послѣдняя опять можетъ превращаться въ бутириновую, и слѣдовательно соображенія, подобныя тѣмъ, по которымъ формула эфилена C_8H_4, а не C_4H_2, дѣлаютъ для янтарной кислоты вѣроятною удвоенную формулу $C_{16}H_6O_8$, а для ея натронной соли—формулу $C_{16}H_4Na_2O_8$. Если бы въ пользу формулы $C_{16}H_6O_8$ для янтарной кислоты, говорило только это обстоятельство, то химики, быть можетъ, не рѣшились бы промѣнять простѣйшую формулу $C_8H_3O_4$ на удвоенную, но кромѣ высказаннаго, еще многія другія соображенія подтверждаютъ эту послѣднюю.

17. Здѣсь нельзя исчерпать до конца всѣ доводы, но вотъ одинъ изъ нихъ: болѣе одной трети водорода въ янтарной кислотѣ металломъ замѣщено быть не можетъ; слѣдовательно формула $C_8H_3O_4$, содержащая всего три эквивалента водорода, представляетъ янтарную кислоту какъ одноосновную т. е. содержащую одинъ только пай водорода, замѣщаемаго металломъ, при образованіи солей; съ формулой $C_{16}H_6O_8$, кислота эта становится двуосновной. Сравнивая одноосновныя кислоты, на примѣръ, бутириновую, съ янтарной, находятъ значительно различіе: янтарная кислота, кромѣ соли $C_{16}H_4Na_4O_8$, образуетъ еще соль, содержащую вполовину менѣе металла—$C_{16}H_5NaO_8$. Если принять для кислоты формулу $C_8H_3O_4$, то послѣднюю соль приходится выразить формулой $C_4H_3O_4+C_4H_2NaO_4$ и отказаться отъ возможности объяснить почему не образуется подобныхъ солей у кислоты бути-

риновой и у многихъ другихъ. Принимая, напротивъ, для янтарной кислоты формулу $C_{16}H_6O_8$=118, какъ выраженіе частицы, т. е. такого ея количества, которое соотвѣтствуетъ количеству $C_{16}H_8O_4$=88, бутириновой кислоты,—причина образованія двухъ солей у кислоты янтарной и одной соли у кислоты бутириновой объясняется весьма просто: первая содержитъ два эквивалента водорода, способнаго замѣщаться металлами, и смотря потому оба пая водорода, или одинъ только, подвергается замѣщенію, происходитъ образованіе той, или другой соли; въ бутириновой же кислотѣ замѣщаемаго металломъ водорода содержится лишь одинъ эквивалентъ, и потому, для нея существуетъ возможность образованія одной только соли.

18. Бываютъ случаи, въ которыхъ замѣщенія не могутъ служить критеріумомъ для опредѣленія формулы вещества. На примѣръ, простѣйшее выраженіе состава такъ называемаго виннаго или эфильнаго эфира, который можетъ получаться изъ виннаго спирта, чрезъ отдѣленіе воды, будетъ C_8H_5O (C=3, H=1, O=8). Ясно, что проще этого нельзя написать формулу: приведенная здѣсь содержитъ только одинъ эквивалентъ кислорода, но спрашивается, не будетъ ли частица эфира вдвое, втрое болѣе выражаемаго этой формулой? Продукты замѣщенія водорода металломъ, для эфира, неизвѣстны; хлоръ можетъ замѣщать въ немъ H, но тѣло, при этомъ происходящее, имѣя составъ C_8H_4ClO, говоритъ въ пользу приведенной формулы и не разрѣшаетъ вопроса о ея удвоеніи. Происхожденіе эфира изъ виннаго спирта, содержащаго 4 эквивалента углерода, также подтверждаетъ формулу C_8H_5O. Формула эта дѣйствительно и была принимаема для эфира до тѣхъ поръ, пока не сдѣлались извѣстными нѣкоторыя факты, касающіеся способовъ его происхожденія. Если, на натронное производное виннаго спирта $C_8H_5NaO_2$, дѣйствуетъ такъ называемый іодистый эфилъ C_8H_5J, то выдѣляется NaJ и получается винный эфиръ. Уравненіе этого происхожденія, если формула эфира C_8H_5O, будетъ:

$$C_8H_5NaO_2+C_8H_5J=2C_8H_5O+NaJ.$$

Все это казалось бы такъ, но, съ другой стороны, извѣстно тоже, что если на $C_8H_5NaO_2$ дѣйствуетъ $C_{20}H_{11}J$ — іодистый амилъ, аналогъ іодистаго эфила, то происходитъ вещество аналогичное съ виннымъ эфиромъ, называемое эфило-амильнымъ эфиромъ. Принимая, что въ этомъ послѣднемъ также содержится 1 эквивалентъ кислорода, формула его будетъ $C_{14}H_8O$, а уравненіе его происхожденія—

$$C_8H_5NaO_2+C_{20}H_{11}J=2C_{14}H_8O+NaJ.$$

Ясно, что случаи образованія обоихъ эфировъ аналогичны, и понятно, что въ эфирѣ съ частицей $C_{14}H_8O$ не можетъ содержаться группа $C_{20}H_{11}$, участвовавшая въ его образованіи и болѣе сложная, чѣмъ онъ самъ. Но изслѣдованія показали, что при извѣстныхъ условіяхъ, изъ эфира $C_{14}H_8O$ могутъ происходить два вещества—одно содержащее C_{20}, другое заключающее C_8; а именно, при дѣйствіи на эфило-амильный эфиръ іодистаго фосфора, получаются іодистый эфилъ C_8H_5J и іодистый амилъ $C_{20}H_{11}J$, которыхъ формулы, содержащія одинъ только эквивалентъ іода, не могутъ быть упрощены. Обстоятельство это ведетъ къ заключенію, что въ эфирѣ, дающемъ такія тѣла, находится по крайней мѣрѣ C_{28} т. е.—что частичная формула его будетъ не $C_{14}H_8O$, а $C_{28}H_{16}O_2$. Такъ какъ способъ образованія, химическій характеръ и превращенія аналогичны у обоихъ эфировъ—эфило-амильнаго и эфильнаго, то и для послѣдняго приходится принять удвоенную формулу —$C_{16}H_{10}O_2$.

19. Итакъ, сравненіе тѣхъ вѣсовыхъ количествъ, въ которыхъ элементы химически соединяются между собою, приводитъ къ понятію объ эквивалентахъ, а принятіе вѣса эквивалента одного изъ элементовъ (водорода) за единицу даетъ возможность выражать числами вѣсъ эквивалента всѣхъ элементовъ.

Химическіе знаки, которымъ придается такимъ образомъ опредѣленное, численное, вѣсовое значеніе, позволяютъ представлять составъ сложныхъ тѣлъ формулами.

Изученіе реакцій, которымъ подвергаются тѣла, ве-

детъ, далѣе, къ понятію о химической частицѣ и выраженію вѣса и состава частицъ частичными формулами. Это изученіе заставляетъ, на примѣръ, какъ сейчасъ было показано, принять слѣдующія частичныя формулы:

для виннаго спирта	$C_8 H_6 O_2 = 46$
для уксусной кислоты	$C_8 H_4 O_4 = 60$
для эфилена	$C_8 H_4 = 28$
для бутириновой кислоты	$C_{16} H_8 O_4 = 88$
для янтарной кислоты	$C_{16} H_6 O_8 = 118$
для виннаго эфира	$C_{16} H_{10} O_2 = 74$ и т. д.

Узнавъ, подобнымъ образомъ, вѣсъ химическихъ частицъ многихъ соединеній, и опредѣляя опытомъ наименьшія вѣсовыя количества, въ которыхъ входятъ въ реакціи, съ этими частичными количествами, другія вещества— судятъ о величинѣ частицъ послѣднихъ. Опытъ показываетъ напримѣръ, что для реакціи съ 46-ю частями, виннаго алкоголя, 60-ю част. уксусной, 74-мя частями бутириновой кислоты и проч. соляной кислоты нужно, по меньшей мѣрѣ, 36,5 ч., т. е. количество выражаемое формулой HCl, (которая уже была приведена выше) и что, слѣдовательно, частица соляной кислоты будетъ $HCl = 36{,}5$. Далѣе оказывается также, что частичныя количества окиси углерода, воды, сѣроводорода будутъ не тѣ, которыя выражаются формулами C_2O, HO, HS, а вдвое болѣе т. е., C_4O_2, H_2O_2, H_2S_2,—что частица амміака вѣситъ 17 и получаетъ формулу N_3H_3,—что частицы углекислоты и углесѣры имѣютъ формулы C_4O_4, C_4S_4 т. е. будутъ вчетверо болѣе тѣхъ количествъ, которыя выражаются формулами CO и CS, приведенными выше. Въ самомъ дѣлѣ, на примѣръ, реакція воды на алкоголятъ натрія выражается уравненіемъ:

$$C_8H_5NaO_2 + H_2O_2 = C_8H_6O_2 + NaHO_2,$$

а реакція того же тѣла на углесѣру—уравненіемъ:

$$C_8H_5NaO_2 + C_4S_4 = C_{12}H_5NaO_2S_4.$$

Наконецъ, изучая реакціи, въ которыхъ участвуютъ

элементарныя вещества, приходится заключить, что частицы многихъ элементовъ содержатъ въ себѣ болѣе одного эквивалента ихъ,—что, на примѣръ, частицы водорода, натрія, хлора, будутъ:

$$H_2=2,\ Na_2=46,\ Cl_2=71.$$

20. Знакомство съ составомъ всѣхъ тѣхъ веществъ, величина частицъ которыхъ опредѣлена съ достовѣрностью, приводитъ къ убѣжденію, что наименьшее количество элементовъ, входящее въ составъ частицъ, не всегда представляетъ одинъ эквивалентъ, какъ это бываетъ для водорода, хлора, натрія и пр.—что, напротивъ, на примѣръ, кислородъ и сѣра встрѣчаются въ составѣ частицъ по меньшей мѣрѣ въ числѣ двухъ, азотъ—въ числѣ трехъ, углеродъ—въ числѣ четырехъ эквивалентовъ и т. п. Паи или химическіе атомы.

Это *наименьшее количество, входящее въ составъ частицъ* называется *пайнымъ количествомъ, паемъ* или *химическимъ атомомъ* вещества. Тѣ знаки, которые въ предыдущемъ употреблены были для выраженія эквивалентовъ, обыкновенно прилагаются къ этимъ пайнымъ количествамъ: такимъ образомъ знаки пайныхъ количествъ водорода, хлора, натрія, представляющіе, въ тоже время, и одинъ эквивалентъ каждаго изъ этихъ элементовъ, будутъ по прежнему:

$$H=1;\ Cl=35,5;\ Na=23;$$

паи же кислорода и сѣры выразятся знаками:

$$O=16\ (2\ \text{эквивал.});\ S=32\ (2\ \text{эквивал.}).$$

Пай азота, заключающій три эквивалента, и пай угля, содержащій четыре эквивалента, получатъ знаки:

$$N=14,\quad C=12.$$

Согласно этому измѣнятся и формулы многихъ тѣлъ.

На примѣръ:

окись углерода	CO,	углекислота	CO_2
вода	H_2O,	сѣроводородъ	H_2S
болотный газъ	$C\,H_4$	эфиленъ	C_2H_4
винный спиртъ	$C_2H_6\,O$,	уксусная кислота	$C_2H_4O_2$
винный эфиръ	$C_4H_{10}O$,	янтарная кислота	$C_4H_6O_4$ и пр.(*)

Атомность или количество сродства. 21. Изъ всего сказаннаго очевидно, что эквивалентъ представляетъ наименьшее количество элемента, которымъ онъ можетъ *дѣйствовать химически на эквивалентъ другаго элемента,* а пай — наименьшее количество элемента, *принимающее участіе въ образованіи сложнаго тѣла* (химической частицы) (**). Число эквивалентовъ, заключающееся въ паѣ, называютъ *атомностью* или *количествомъ сродства;* такимъ образомъ кислородъ и сѣра будутъ элементы двуатомные, углеродъ — элементъ четырехъ-атомный и т. д. Принимая за единицу количество сродства, принадлежащее паю водорода и другихъ одноатомныхъ элементовъ, или, что все равно, количество сродства, принадлежащее вообще эквиваленту, можно говорить, что пай кислорода и сѣры

(*) Прежде принимали, а нѣкоторые и теперь еще принимаютъ, для знаковъ C, O и S половинное значеніе, то есть C=6, O=8, S=16. По этому, для облегченія перехода отъ формулъ съ этими старыми знаками къ новымъ, иногда употребляютъ перечеркнутые знаки, Ͼ=12, Ꝋ=16, Ꞩ=32.

(**) Понятія объ эквивалентѣ, паѣ и химической частицѣ въ томъ видѣ, какъ онѣ здѣсь изложены, суть обобщенныя выраженія фактовъ, свободныя отъ ипотезъ. Вопросъ: почему химическія соединенія происходятъ не иначе, какъ въ опредѣленныхъ пропорціяхъ по вѣсу и объему — разъясняется, до нѣкоторой степени, если принять *атомистическую* ипотезу, предполагающую, что тѣла состоятъ изъ мельчайшихъ частей, недѣлимыхъ даже и химически,— *атомовъ.* Если атомы различныхъ элементовъ обладаютъ различнымъ вѣсомъ, то ясно, что въ соединеніяхъ, составныя части могутъ находиться только въ тѣхъ (пайныхъ, атомныхъ) пропорціяхъ по вѣсу, которыя выражаютъ отношеніе вѣса атомовъ одного тѣла къ вѣсу атомовъ другаго. Химическая частица, какъ сложныхъ тѣлъ, такъ и элементовъ, является тогда аггрегатомъ различныхъ или тожественныхъ атомовъ химически соединенныхъ, — аггрегатомъ, способнымъ дѣлиться *только* при химическихъ реакціяхъ, но недѣлимыхъ иначе. Тѣ,которые принимаютъ атомистическую ипотезу, опредѣляютъ атомъ какъ наименьшее, недѣлимое количество матеріи и—химическую частицу какъ наименьшее количество вещества, способное существовать въ отдѣльномъ состояніи. Вопросъ о томъ, почему атомы обладаютъ различнымъ количествомъ сродства—остается необъяснимымъ.

обладаетъ 2-мя единицами сродства, пай угля 4-мя единицами и т. д.

Ясно, что многоатомные паи, дѣйствуя на паи низшей атомности, являются причиной скопленія послѣднихъ въ частицѣ; четырехатомность углероднаго пая условливаетъ, на примѣръ, нахожденіе четырехъ паевъ одноатомнаго водорода, въ частицѣ болотнаго газа CH_4,—четырехъ паевъ одноатомнаго хлора въ частицѣ CCl_4,—двухъ паевъ двуатомнаго кислорода или двуатомной сѣры въ частицахъ углекислоты CO_2 и углесѣры CS_2. Таже четырехатомность пая углерода и одноатомность водорода, хлора, натрія объясняютъ существованіе частицъ состава CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ CH_3Na и проч., въ которыхъ, изъ числа четырехъ единицъ сродства, принадлежащаго паю углерода, однѣ дѣйствуютъ на водородъ, другія на хлоръ или натрій. — Атомность выражается римской цифрой, или черточками поставленными у знака вещества, на примѣръ H', Cl', O'', S'', C^{IV}.

Вмѣсто того, чтобы говорить объ эквивалентахъ веществъ, иногда говорятъ о ихъ *эквивалентныхъ количествахъ,* разумѣя подъ этимъ названіемъ равное число эквивалентовъ, или вообще—количества, одаренныя одинаковымъ числомъ единицъ сродства. Въ этомъ смыслѣ

2H, 2Cl, O, S и ½C или
4H, 4Cl,2O, 2S и C

будутъ эквивалентныя количества.

22. Пай H, соединенный съ паемъ Cl, пай O или S, соединенный съ H_2, пай C, соединенный съ H_4, или Cl_4, или съ H_3 и Cl, съ H_2 и Cl_2, наконецъ, тотъ же пай C, соединенный съ O_2 или S_2,—даютъ частицы, неспособныя еще присоединять къ себѣ новые одноатомные паи. Химическая сила (химическое сродство), прирожденная паямъ и способная условить образованіе, изъ этихъ паевъ, сложнаго тѣла, переходитъ, стало быть, какъ скоро соединеніе произошло, въ дѣйствіе, или, какъ говорятъ, насыщается;—она является причиной, удерживающей разнородные паи

въ химическомъ соединеніи, въ образовавшейся сложной частицѣ. Словомъ, здѣсь совершается нѣчто подобное дѣйствію теплоты на тѣла: нужно опредѣленное количество тепла, чтобы перевести данное количество воды изъ жидкаго состоянія въ газообразное, но когда переходъ совершился, то присутствіе тепла скрытаго, недѣйствующаго на термометръ, обозначается именно тѣмъ, что вода сохраняетъ видъ пара, и только тогда, когда она утратитъ свое парообразное состояніе, тепло, бывшее причиною его, снова является способнымъ произвести возвышеніе температуры.

Свободное сродство. Предѣльныя и непредѣльныя частицы.

23. Атомность всякаго пая, очевидно, опредѣляется наибольшимъ числомъ одноатомныхъ паевъ, съ которыми этотъ пай можетъ вступить въ соединеніе, или, говоря вообще, наибольшимъ числомъ единицъ сродства, принадлежащихъ тѣмъ паямъ, съ которыми этотъ пай способенъ непосредственно соединиться. Въ тоже время, факты показываютъ, что пай не всегда является дѣйствующимъ всѣмъ количествомъ своего сродства. Такъ напр. пай углерода C^{IV}, кромѣ углекислоты CO_2, въ которой обнаруживается maximum его химической дѣятельности, способенъ образовать еще окись углерода CO, гдѣ насыщена только половина углероднаго сродства. Въ самомъ дѣлѣ, частица окиси углерода можетъ соединяться съ кислородомъ, переходя въ угольную кислоту, или съ Cl_2, образуя фосгенъ (хлорокись углерода) $COCl_2$. Въ окиси углерода, кромѣ углероднаго сродства насыщеннаго, условившаго ея образованіе, находятся, слѣдовательно, еще двѣ единицы углероднаго сродства не подѣйствовавшаго, способнаго произвести присоединеніе новыхъ паевъ. Такое сродство называется *свободнымъ сродствомъ*, и присутствіе его въ частицѣ можетъ быть обозначено формулой $(C^{IV}O'')''$. Случай дѣйствія не всѣмъ количествомъ сродства, имѣетъ мѣсто и для многихъ другихъ веществъ, такъ что вообще многоатомные паи, входя въ соединеніе, образуютъ или частицы *насыщенныя— предѣльныя*, такія, гдѣ нѣтъ болѣе свободнаго сродства— способности къ соединенію, или—частицы *непредѣльныя*, способныя соединяться далѣе.

24. Факты показываютъ, что если не всегда, то почти всегда 1) пай, обладающій четной атомностью, если дѣйствуетъ не всѣмъ сродствомъ, то все-таки четнымъ числомъ единицъ сродства, а пай нечетноатомный дѣйствуетъ, если не всѣмъ сродствомъ своимъ, то нечетнымъ числомъ единицъ сродства, 2) что нечетноатомныя, непредѣльныя частицы не существуютъ. Законъ четности и его слѣдствія.

Отсюда естественно вытекаютъ слѣдующія правила: a) четноатомные паи входятъ въ составъ химическихъ частицъ не иначе, какъ въ четномъ числѣ, а нечетноатомные паи могутъ входить, какъ въ четномъ, такъ и въ нечетномъ количествѣ; b) такъ какъ частица сложныхъ тѣлъ заключаетъ, по крайней мѣрѣ, два эквивалента, а эквивалентъ обладаетъ, по меньшей мѣрѣ, одною единицею сродства, то всякая сложная частица обязана своимъ существованіемъ дѣйствію, по крайней мѣрѣ, двухъ единицъ сродства; c) такъ какъ химическія реакціи происходятъ, по крайней мѣрѣ, между двумя частицами, и въ каждой частицѣ находятся, по меньшей мѣрѣ, двѣ единицы сродства, свободнаго или насыщеннаго, то въ реакціи участвуютъ всегда, по меньшей мѣрѣ, четыре единицы сродства; и d) такъ какъ прямо соединяться, съ предѣльными или непредѣльными частицами, можетъ только непредѣльная частица, то для этого соединенія (см. § 23) нужно, по крайней мѣрѣ, двѣ единицы свободнаго сродства. Первое изъ этихъ правилъ составляетъ важное вспомогательное средство, при выводѣ частичной формулы вещества изъ результатовъ анализа.

25. До сихъ поръ разсматривались только вѣсовыя количества веществъ реагирующихъ, но уже выше замѣчено (см. § 8), что если сравнивать объемы, въ которыхъ газы взаимнодѣйствуютъ химически, то и здѣсь оказываются весьма простыя отношенія. Такимъ образомъ, изъ опыта извѣстно, что для образованія воды H_2O надобно 1 об. O и 2 об. H, для образованія аммiака NH_3 надо 1 об. N и 3 об. H, для образованія HCl— 1 об. H и 1 об. Cl. Очевидно, что въ этихъ случаяхъ, отношенія соединяющихся объемовъ будутъ тѣ же, какъ и отношенія паевъ, а именно: H=1об.=1ед. по вѣсу, Объемныя пропорціи. Законъ объемности.

O=1об.=16ед., N=1об.=14ед., Cl=1об.=35.5ед.— Ясно, слѣдовательно, что вѣсъ пая является и выраженіемъ удѣльнаго вѣса газовъ, по отношенію къ водороду. То же правило прилагается и къ большей части тѣхъ элементовъ, для которыхъ оно могло быть повѣрено опытомъ т. е. для элементовъ, которые, при обыкновенной температурѣ, тверды или жидки, но могутъ быть нагрѣваніемъ переведены въ состояніе газа (пара). Частицы водорода, хлора и т. п. очевидно будутъ представлять 2 объема: H_2=2ед. по вѣсу, Cl_2=2об.=71ед. по вѣсу и т. д. Далѣе, опытъ показываетъ, что частичныя количества *сложныхъ веществъ*, на примѣръ,

$$CO_2=44,\ H_2O=18,\ H_2S=34,\ NH_3=17,\ HCl=36{,}5$$

и другихъ, занимаютъ, въ газообразномъ состояніи, одинаковое пространство, и притомъ—то же самое, какъ и частицы водорода, хлора и проч. Удѣльный вѣсъ газа этихъ сложныхъ веществъ, по отношенію къ водороду, будетъ, слѣдовательно, выражаться отношеніемъ вѣса ихъ частицы къ вѣсу частицы водорода (=2). На примѣръ:

для воды	$^{18}/_2=9$
для сѣроводорода	$^{34}/_2=17$
для амміака	$^{17}/_2=8{,}5$ и т. д.

Точно то же правило остается вѣрнымъ и для другихъ сложныхъ веществъ; такимъ образомъ, удѣльный вѣсъ пара уксусной кислоты, виннаго алкоголя и виннаго эфира, по отношенію къ водороду, будетъ 30, 23 и 37.

$$C_2H_4O_2=12\times2+4+16\times2=60.\ и\ ^{60}/_2=30.$$
$$C_2H_6O=12\times2+6+16=46,\ и\ ^{36}/_2=23.$$
$$C_4H_{10}O=12\times4+10+16=74,\ и\ ^{74}/_2=37.$$

Вообще, стало быть, удѣльный вѣсъ пара какого либо вещества, по отношенію къ водороду, равняется $\frac{\text{вѣсу частицы}}{2}$, а частичныя количества веществъ занима-

веществъ занимаютъ, въ газообразномъ состояніи, вдвое болѣе пространства чѣмъ вѣсовая единица (пай или эквивалентъ) водорода и пайныя количества другихъ веществъ. Принявъ за единицу (1 объемъ) пространство, занимаемое газомъ пайныхъ количествъ элементовъ,—пространства, занимаемыя газомъ частицъ, будутъ равняться 2 объемамъ. Отношенія эти, существующія почти для всѣхъ достаточно изслѣдованныхъ веществъ, составляютъ такъ называемый *законъ объемности* (*).

26. Убѣдившись, что законъ объемности справедливъ для всѣхъ хорошо изученныхъ случаевъ, естественно предположить, что онъ прилагается вездѣ или почти вездѣ. Тогда представляется возможность пользоваться имъ для опредѣленія частичныхъ формулъ тѣхъ веществъ, которыя могутъ переходить въ газообразное состояніе не разлагаясь; на пр. если анализъ показалъ, что вещества имѣютъ одинаковый процентный составъ, выражаемый простѣйшими формулами CH_2, но удѣльный вѣсъ газа перваго тѣла, по отношенію къ водороду=21, а втораго=28, то формулы ихъ будутъ:

$$C_3H_6=12\times3+6=42;\ {}^{42}/_{2}=21.$$
$$C_4H_8=12\times4+8=56;\ {}^{56}/_{2}=28.$$

Также, на примѣръ, если найдена для вещества простѣйшая формула CH, и опытъ показалъ, что удѣльный вѣсъ его пара по отношенію къ водороду=39, то частица будетъ $C_6H_6=6\times12+6=78$; откуда удѣльный вѣсъ=${}^{78}/_{2}=39$.

Заключеніе о величинѣ частицы вещества, сдѣланное по удѣльному вѣсу пара, почти всегда подтверждается подробнымъ изученіемъ реакцій.

27. И такъ, между удѣльнымъ вѣсомъ газа веществъ,

(*) Химики, принимающіе старый пай кислорода (O=8) принимаютъ объемъ его, вдвое меньшій, чѣмъ объемъ пая водорода (H=1), за единицу сравненія. По отношенію къ этой единицѣ, частицы будутъ занимать четыре объема. Вотъ почему формулы съ прежними паями называются *четырехобъемными* въ отличіе отъ новыхъ *двуобъемныхъ*. Напр. C_4H_4, гдѣ C=6, будетъ четырехобъемная, а формула C_2H_4, гдѣ C=12, двуобъемная формула эфилена.

опредѣленнымъ по отношенію къ водороду, и между величиною ихъ частицы существуетъ весьма простое постоянное отношеніе. Къ сожалѣнію, вошло въ обычай выражать удѣльный вѣсъ газовъ, не относительно водорода, а относительно атмосфернаго воздуха. Само собою разумѣется, что постоянное отношеніе между величиною частицы и удѣльнымъ вѣсомъ газа, и при такомъ обозначеніи, остается фактомъ, но простота выраженія и очевидность этого факта нѣсколько затѣмняются.

Называя M вѣсъ частицы, и d плотность газа, относительно водорода, законъ объемности выразится, формулою:

$$\frac{M}{2}=d$$

Съ другой стороны, по точнымъ опытамъ, извѣстно, что опредѣленный объемъ воздуха въ 14,44 разъ тяжеле равнаго ему объема водорода и что, слѣдовательно, плотность каждаго газа D, по отношенію къ воздуху, найдется, если плотность того же газа d, по отношенію къ водороду, раздѣлить на 14,44. Такимъ образомъ:

$$D=\frac{d}{14,44}$$

но $d=\frac{M}{2}$; вставляя его значеніе, получаемъ

$$D=\frac{M}{14,44\times2}=\frac{M}{28,88}$$

откуда $M=D\times28,88$, и $\frac{M}{D}=28,88$.

Помощью этихъ формулъ легко, по найденной (относительно воздуха) плотности пара, сдѣлать заключеніе о величинѣ (вѣсѣ) частицы, или, зная вѣсъ частицы, вычислить теоретическую плотность пара. Очевидно также,

что частное изъ вѣса частицы вещества на плотность пара будетъ постоянное число, а именно=28.876, если взять плотность по отношенію къ воздуху и=2, если взять ее по отношенію къ водороду.

28. Понятіе о химической частицѣ и законъ объемности даютъ возможность ближе опредѣлить различные виды реакцій и судить какая именно реакція происходитъ въ данномъ случаѣ.

Двойное разложеніе, или замѣщеніе, будетъ реакція, въ которой частицы мѣняются нѣкоторыми изъ своихъ составныхъ частей, и производятъ столько же новыхъ частицъ, сколько было до реакціи. Взаимно замѣщающіяся составныя части, само собою разумѣется, должны быть эквивалентны. Примѣромъ можетъ служить образованіе хлористаго мэфила изъ болотнаго газа:

$$CH_4+Cl_2=CH_3Cl+HCl$$
или $$NaHO+HCl=NaCl+H_2O$$
или $$Cl_2+H_2=HCl+HCl$$

Предѣльныя частицы, какъ видно уже изъ самаго понятія о предѣльности, способны только къ этому виду реакцій. Двойное разложеніе можетъ впрочемъ происходить также и между непредѣльными частицами, но эти послѣднія могутъ еще подвергаться *соединенію:* изъ двухъ или нѣсколькихъ частицъ образуется тогда меньшее число ихъ. Прямое соединеніе возможно также, какъ показываетъ опытъ, между непредѣльной частицей и частицей предѣльной; но такъ какъ предѣльныя частицы не имѣютъ свободнаго сродства, а для соединенія нужно дѣйствіе сродства каждой изъ соединяющихся частей, то необходимо принять, что предѣльная частица, вступая въ соединеніе, разлагается, и сродство находившихся въ ней паевъ вступаетъ въ взаимнодѣйствіе съ свободнымъ сродствомъ непредѣльной частицы. На примѣръ, при соединеніи окиси углерода CO" съ предѣльной частицей хлора Cl_2, послѣдняя разлагается, и каждый пай Cl вступаетъ въ соединеніе съ углеродомъ, которому принадлежало свободное сродство окиси углерода. Случай прямо обратный соединенію будетъ

разложеніе—образованіе изъ даннаго числа частицъ большаго числа ихъ.

Такъ какъ пространства, занимаемыя частицами въ газообразномъ состояніи равны, то очевидно, что при прямомъ соединеніи, объемъ газовъ реагирующихъ веществъ болѣе объема газовъ тѣлъ происходящихъ, при разложеніи—на оборотъ, а при замѣщеніи объемъ этотъ остается безъ измѣненія. Отсюда ясно, что измѣреніе объемовъ газа дѣйствующихъ и происходящихъ веществъ, или, что все равно, опредѣленіе плотности ихъ пара можетъ служить для разрѣшенія вопроса о томъ, будетъ ли данная реакція соединеніе, разложеніе или замѣщеніе.

Роль сложныхъ группъ при реакціяхъ.

29. Количество свободнаго сродства (атомность) сложной группы находится, какъ видно изъ всего сказаннаго выше, въ простой зависимости отъ атомности составныхъ ея частей. Она будетъ равняться $A-a$, если чрезъ A обозначимъ сумму всѣхъ единицъ сродства, принадлежащаго паямъ вошедшимъ въ соединеніе, и чрезъ a— количество единицъ сродства, подѣйствовавшаго для образованія сложной частицы. Для окиси углерода CO имѣемъ $A=4+2=6$, $a=2+2=4$, и свободное сродство окиси углерода будетъ равняться 2 единицамъ, то есть $A-a=2$. Такимъ образомъ, частица окиси углерода эквивалентна паю кислорода, двумъ паямъ водорода, хлора и проч. Для угольной кислоты, болотнаго газа, хлористаго аммонія и вообще для предѣльныхъ частицъ $A=a$ и атомность = 0.

Непредѣльныя частицы могутъ быть разсматриваемы какъ составныя части предѣльныхъ, или ближе стоящихъ къ предѣлу соединеній, заключающихъ тотъ же элементъ въ составѣ, на примѣръ CO является составною частью углекислоты и фосгена, что можно выразить формулами $[CO''O]^0$ и $[CO''Cl'_2]^0$; аммiакъ можетъ считаться составною частью нашатыря $[(NH_3)''\ H'Cl']^0$. При двойныхъ разложеніяхъ, эти сложныя составныя части, подобно элементарнымъ паямъ, естественно могутъ переноситься въ новыя соединенія, замѣщая другія составныя части, которымъ онѣ эквиваленты, на примѣръ — $COCl_2+H_2O=2HCl+CO_4$, гдѣ съ одной стороны дву-

атомная окись углерода и два пая одноатомнаго водорода, съ другой—двуатомный пай кислорода и два пая одноатомнаго хлора, помѣнялись мѣстами и получились углекислота и хлороводородъ, изъ воды и фосгена. Но съ другой стороны, изъ одного тѣла въ другое (изъ одной частицы въ другую) могутъ переходить, посредствомъ двойныхъ разложеній, не только непредѣльныя частицы, но и такія сложныя группы, которыя не представляютъ веществъ самостоятельно существующихъ (частицъ), слѣдовательно—и тѣ, которыя одарены нечетнымъ числомъ единицъ свободнаго сродства. На примѣръ, одноатомная группа $(CH_3)'$, происшедшая изъ четырехъ-атомнаго C чрезъ присоединеніе H_3, не существуетъ самостоятельно—не образуетъ вещества съ частицей этого состава, но, тѣмъ не менѣе, можетъ переходить, при двойныхъ разложеніяхъ, въ новыя соединенія. — Такъ, частица $[(CH_3)'Cl]^0$, дѣйствуя на H_2, можетъ дать CH_4 и HCl, или, на примѣръ

$$NH_4Cl+NAgO_3=AgCl+N(NH_4)'O_3,$$

при чемъ неспособная къ отдѣльному существованію, одноатомная группа $(\overline{N^v}H_4)'$—аммоній переходитъ въ новое соединеніе, замѣщаетъ эквивалентный ей пай серебра, въ азотнокисломъ серебрѣ, и даетъ азотнокислый аммоній. Для того, чтобы такое перемѣщеніе всѣхъ группъ было возможно, нѣтъ необходимости, чтобы каждая изъ нихъ существовала въ видѣ самостоятельнаго вещества, хотя бы на одно мгновеніе, но можно, на примѣръ, представить себѣ, что тѣло a+b и тѣло c+d мѣняются составными частями такимъ образомъ:

1-й моментъ		2-й моментъ
a	c	a + c
+	+	———
b	d	b + d

30. И такъ, всѣ вообще сложныя группы, обладающія четнымъ или нечетнымъ свободнымъ сродствомъ, могутъ, при двойныхъ разложеніяхъ, переноситься изъ одного соединенія въ другое, замѣщая при этомъ элементарные

паи и другія группы имъ эквивалентныя. Паи или группы одинаковой атомности замѣщаютъ одна другую, пай или группа двуатомная можетъ замѣстить два одноатомныхъ пая или группы, трехатомная—три одноатамныхъ — или одну двуатомную и одну одноатомную группу и т. д. Зависимость атомности сложныхъ группъ отъ составныхъ частей, выражаемая, какъ указано выше, формулой *A—a*, само собою разумѣется, примѣняется вполнѣ и къ группамъ не представляющимъ частицъ (нечетноатомнымъ). Вмѣстѣ съ тѣмъ очевидно, что каждая группа, обладающая свободнымъ сродствомъ, можетъ быть разсматриваема какъ происшедшая изъ предѣльной частицы, чрезъ потерю нѣкоторыхъ составныхъ частей. Съ этой точки зрѣнія, атомность группы (остатка) будетъ опредѣлятся количествомъ единицъ сродства, принадлежащихъ тѣмъ паямъ, или группамъ, которыя отдѣлились отъ частицы предѣльной, и можно сказать, что вообще, въ образованіи частицъ, участвуютъ остатки отъ предѣльныхъ частицъ. Эти остатки—будутъ ли они неполныя частицы (нечетноатомныя группы), или не предѣльныя (четноатомныя) частицы—называются также *радикалами*. Названіе это можно употреблять преимущественно для обозначенія группъ, содержащихъ въ составѣ углеродъ, для группъ же безуглеродныхъ сохранить названіе *остатковъ*.

31. Такъ какъ, для одного и того же сложнаго тѣла, можетъ быть много различныхъ случаевъ отдѣленія большаго или меньшаго количества паевъ изъ состава частицы, то радикалы (остатки) этого тѣла, для каждаго такого случая, будутъ различны по составу и по атомности. Если X предѣльная частица, а 1—количество какого либо тѣла, находящееся въ составѣ X и обладающее одной единицей сродства, то, обозначая чрезъ R остатокъ, получимъ:

X—1=R'	одно-атомный	радикалъ
X—2=R''	двуатомный	или ос-
X—3=R'''	трехатомный	татокъ.

Четноатомные R могутъ обыкновенно и сами по себѣ

быть непредѣльными частицами (представлять дѣйствительно существующія вещества) и, согласно этому, для R''', K^{IV} и проч., могутъ быть еще случаи, гдѣ они явятся дѣйствующими частью сродства, *производя въ такомъ случаѣ частицы непредѣльныя*. Въ самомъ дѣлѣ возможны на пр. случаи, которые, удерживая выше принятое обозначеніе, выразятся такимъ образомъ:

$$R^{IV}+Cl_2=(R^{IV}Cl_2)''$$
$$R'''+Cl=(R'''Cl)''$$

а частицы (R''' Cl)'' и (R^{IV}Cl$_2$)'' могутъ войти въ двойныя разложенія, на примѣръ, хоть съ частицей водорода или водой, и дать слѣдующую реакцію:

$$R^{IV}Cl_2+H_2O=2HCl+(R^{IV}O'')''$$
$$R'''Cl+H_2=HCl+(R'''H')''$$

при чемъ R^{IV} дѣйствуетъ двумя единицами (половиной) своего сродства,—содержится какъ двуатомная группа, а R''' дѣйствуетъ, какъ одноатомная группа, одной единицей (третью) своего сродства. Оба радикала являются здѣсь эквивалентными паямъ атомности низшей, чѣмъ ихъ собственная, но четность одного и нечетность другаго сохраняются (см. § 24).

32. Послѣ всего сказаннаго понятно, что если обращать вниманіе лишь на эмпирическую частичную формулу вещества, не принимая въ разсчетъ способа его происхожденія и реакцій, то законъ атомности и зависящей отъ нея предѣльности покажутся справедливыми только для частицъ, содержащихъ не болѣе одного многоатомнаго пая въ составѣ.

Вліяніе двухъ или болѣе много-атомныхъ паевъ на усложненіе частицы.

Такъ, въ соединеніяхъ CH_4, CCl_4, NH_4Cl, гдѣ многоатомные C и N соединены съ одноатомными водородомъ и хлоромъ, ясно выражается четырехатомность углерода, пяти-атомность азота, но если вещество содержитъ оба эти многоатомные элемента, то возможнымъ становится, на примѣръ случай, существованія

частицы $(C^{IV}H_3)'+(N^{V}H_3J)'$, въ которой обѣ одноатомныя группы, соединяясь, даютъ предѣльное вещество съ эмпирической формулой CH_6NJ—болѣе сложное, чѣмъ можно было бы ожидать, если бы происхожденіе его условливалось только многоатомностью одного изъ элементовъ (С или N). — Точно также мыслимъ случай $(C^{IV}H_3)+(HO'')'$, гдѣ двуатомный кислородъ вводитъ съ собою пай водорода, и получается вещество CH_4O, въ которомъ С долженъ былъ бы считаться шестиатомнымъ, если бы его сродство удерживало въ соединеніи и H_4, и O. Вещества сложныя, здѣсь упомянутыя, существуютъ на самомъ дѣлѣ: первое изъ нихъ—аналогъ нашатыря—іодистый мэфиламмоній, второе—мэфильный алкоголь. Дѣйствительно ли способъ химическаго взаимнодѣйствія элементарныхъ паевъ въ этихъ веществахъ таковъ, какъ выражено приведенными формулами, дѣйствительно ли углеродъ дѣйствуетъ въ нихъ не болѣе какъ четырьмя, и азотъ—не болѣе какъ пятью единицами сродства,—это могло бы казаться сомнительнымъ безъ знакомства съ нѣкоторыми способами образованія и превращенія мэфильнаго алкоголя и іодистаго мэфиламмонія.

33. Мэфильный алкоголь CH_4O можетъ быть полученъ двойнымъ разложеніемъ хлористаго мэфила съ ѣдкимъ кали $CH_3Cl+KHO=CH_4O+KCl$; при чемъ очевидно, что остатокъ $(HO)'$ соединяется съ радикаломъ $(CH_3)'$ т. е. взаимнодѣйствуютъ: единица углероднаго сродства, со стороны радикала CH_3, и единица кислороднаго сродства, со стороны остатка HO.

Вліяніе паевъ на химическія отношенія другихъ паевъ, соединенныхъ съ ними. Реакціи веществъ, какъ доказательство раціо-

Далѣе, опытъ показываетъ, что одинъ и тотъ же элементъ, находясь соединеннымъ съ различными другими элементами, обнаруживаетъ различное химическое содержаніе. Такъ, напримѣръ, водородъ воды, водородъ аммiака и водородъ хлороводорода, или кислородъ воды и кислородъ угольной кислоты, относятся къ реагентамъ не одинаково. Слѣдовательно, должно ожидать, что если изложенный взглядъ справедливъ, то подобное же различіе будетъ имѣть мѣсто и въ болѣе сложныхъ тѣлахъ. На примѣръ, въ мэфильномъ алкоголѣ, должно обнаружиться различіе между водородомъ остатка HO и во-

дородомъ радикала CH_3. Въ самомъ дѣлѣ, въ этомъ алкоголѣ, 3 пая H оказываются содержащимися отлично отъ четвертаго: первые соединенные съ C, вообще относятся къ реагентамъ такъ, какъ водородъ болотнаго газа CH_4; послѣднiй, соединенный съ O, реагируетъ подобно водороду воды. Напримѣръ хлоръ, дѣйствуя на CH_4, замѣщаетъ водородъ пай за пай, элиминируя его въ видѣ HCl, а именно:

нальнаго состава тѣлъ.

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$
$$CH_4 + 2Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2HCl$$
$$CH_4 + 3Cl_2 = CHCl_3 + 3HCl$$
$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl$$

Точно также дѣйствуетъ онъ и на 3 пая H въ радикалѣ CH_3 мэфильнаго алкоголя. При дѣйствiи хлористаго фосфора на воду H_2O, образуется HCl т. е. Cl становится на мѣсто водянаго остатка HO; тоже самое происходитъ и при дѣйствiи хлористаго фосфора на мэфильный алкоголь: изъ него выдѣляется водяной остатокъ HO и замѣщается паемъ Cl такъ, что происходитъ тѣло CH_3Cl—хлористый мэфилъ. Щелочные металлы—калiй, натрiй не измѣняютъ болотнаго газа CH_4, а изъ воды они вытѣсняютъ H, замѣщая его: $Na_2 + 2H_2O = H_2 + 2HNaO$; также и въ мэфильномъ алкоголѣ, одинъ пай H способенъ вытѣсняться и замѣщаться этими металлами, между тѣмъ какъ остальные 3 пая ими не выдѣляются. Всѣ эти реакцiи становятся просты и понятны, какъ скоро мэфильный алкоголь будетъ принятъ за соединенiе 2-хъ остатковъ $(CH_3)'(HO)'$ и 3 пая водорода являются въ немъ соединенными съ C, какъ въ болотномъ газѣ, а одинъ пай—съ O, какъ въ водѣ.

Въ хлористомъ мэфиламмонiѣ $N^v(C^{iv}H_3)'H_3Cl$, 3 пая водорода должны содержаться подобно водороду болотнаго газа, а остальные три — подобно водороду нашатыря, который аналогиченъ хлористому мэфиламмонiю, по происхожденiю и свойствамъ. На эту аналогiю происхожденiя ясно указываютъ слѣдующiе способы образованiя:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$
$$\text{и } NH_3 + (CH_3)J = N(CH_3)'H_3J$$

Въ самомъ дѣлѣ, почти всѣ тѣ замѣщенія, которымъ можетъ подвергнуться водородъ нашатыря, повторяются и для іодистаго мэфиламмонія. Разница заключается лишь въ томъ, что въ первомъ, замѣщеніе можетъ простираться на четыре пая водорода, а въ послѣднемъ — только на три, не смотря на то, что всѣхъ паевъ водорода въ немъ шесть т. е. болѣе чѣмъ въ нашатырѣ.

34. Такимъ образомъ, четырехатомность углероднаго пая очевидна, какъ въ CH_4, такъ и въ CH_4O. Четырехатомный углеродъ, въ обоихъ случаяхъ, дѣйствуетъ всѣмъ своимъ сродствомъ: въ одномъ тѣлѣ—на четыре пая водорода, во второмъ—на три пая водорода и на эквивалентный водородному паю, водяной остатокъ$(HO)'$. Точно также, двуатомный кислородъ одинаково является причиною извѣстнаго усложненія частицы въ водѣ и въ мэфильномъ алкоголѣ. Въ водѣ, онъ удерживаетъ два одноатомные пая водорода, въ мэфильномъ алкоголѣ—пай водорода и одноатомный радикалъ CH_3. Подобное же заключеніе приходится сдѣлать и о роли азота въ нашатырѣ и іодистомъ мэфиламмоніѣ.

35. Присутствіе двухъ или нѣсколькихъ многоатомныхъ паевъ въ частицѣ можетъ, стало быть, условливать такую степень сложности, которая дѣйствіемъ одного многоатомнаго пая не могла быть достигнута. Кромѣ случаевъ приведенныхъ выше, можно, на примѣръ, указать еще на слѣдующій: кислородный пай въ мэфильномъ алкоголѣ соединенъ съ H и CH_3, но мыслимъ также случай его соединенія съ двумя группами CH_3, которыя такимъ образомъ и будутъ удержаны въ одной частицѣ. Въ самомъ дѣлѣ извѣстно тѣло $C_2H_6O = \left.\begin{matrix}(CH_3)' \\ (CH_3)'\end{matrix}\right\} O''$,—такъ называемый мэфильный эфиръ. Одинъ изъ способовъ, его образованія, выражаемый уравненіемъ $\left.\begin{matrix}(CH_3)' \\ Na'\end{matrix}\right\} O + (CH_3)'J = C_2H_6O + NaJ$, содержаніе заключающагося въ немъ

водорода къ реагентамъ, подобное водороду болотнаго газа CH_4, и наконецъ, распаденіе его на частицы съ однимъ паемъ C въ составѣ, какъ скоро причина усложненія—кислородъ элиминируется (на примѣръ, въ реакціи $C_2H_6O+2HCl=2(CH_3Cl)+H_2O$) подтверждаютъ формулу $\left.\begin{matrix}(CH_3)' \\ (CH_3)'\end{matrix}\right\}O''$. Пяти-атомный азотъ, разумѣется, въ состояніи будетъ произвести болѣе значительную степень усложненія; такъ, на примѣръ, съ радикаломъ $(CH_3)'=Me$, водородомъ и іодомъ, онъ даетъ слѣдующія тѣла:

$$
\begin{array}{l}
H_4NJ \\
H_3Me\,NJ=C\,H_6\,NJ \\
H_2Me_2NJ=C_2H_8\,NJ \\
H\,Me_3NJ=C_3H_{10}NJ \\
\quad Me_4NJ=C_4H_{12}NJ
\end{array}
$$

Количество водорода въ этихъ тѣлахъ, начиная отъ перваго, прибываетъ, но количество водорода способнаго къ тѣмъ реакціямъ, которыя свойственны водороду нашатыря (прямо соединеному съ N), напротивъ, уменьшается; наконецъ, въ послѣднемъ тѣлѣ, самомъ богатомъ водородомъ, весь водородъ содержится подобно водороду болотнаго газа и нѣтъ болѣе водорода нашатырнаго. Какъ скоро сдерживающая причина (пяти-атомный азотъ) будетъ удалена изъ этихъ тѣлъ, они распадаются на частицы, содержащія только одинъ пай углерода. Къ сказанному необходимо прибавить, что роль элементарныхъ паевъ, относительно усложненія, обыкновенно могутъ принимать на себя и эквивалентныя имъ сложныя группы. Теперь становится понятнымъ, какъ простъ механизмъ построенія частицъ, не смотря на то, что количество элементарныхъ паевъ, въ нихъ входящее, можетъ быть весьма значительно.

36. Построеніе это легко выразить общими формулами. Пусть X обозначаетъ разныя предѣльныя частицы, единица (1)—количество вещества находящагося, въ составѣ X, обладающее одной единицей сродства, а R—ради-

калы или остатки различнаго состава. Тогда получаемъ (см. § 30):

$X-1=R'$
$X-2=R''$ (двуатомный радикалъ или непредѣльная частица).
$X-3=R'''$
$X-4=R^{IV}$ (четырехатомный радикалъ или непредѣльная частица) и т. д.

Такъ какъ R'' и R^{IV} могутъ сами представлять частицы — тѣла самостоятельно существующія, то R''', R^{IV}, R^{V}, кромѣ соединеній $R'''+3=X$, $R^{IV}+4=X$, $R^{V}+5=X$, то есть, кромѣ предѣльныхъ частицъ, могутъ давать еще частицы непредѣльныя, способныя существовать въ видѣ самостоятельныхъ веществъ, а также и входить въ составъ частицъ предѣльныхъ — быть радикалами; на примѣръ:

$$R'''+1=X-1=R''$$
$$R^{IV}+2=X-2=R''$$
$$R^{V}+1=X-4=R^{IV}$$
$$R^{V}+3=X-2=R''$$

Обстоятельство это еще болѣе разнообразитъ построеніе частицъ.

Далѣе, изъ различныхъ R, можетъ получаться множество новыхъ, болѣе сложныхъ группъ нечетноатомныхъ, несуществующихъ самостоятельно, но способныхъ быть радикалами, то есть входящихъ въ составъ частицъ; на примѣръ:

$(R''+R')$	будетъ эквивалентенъ съ	R'
$R''+(R''+R')'$	— —	R'
$R'''+R''$	— — —	R'
$R'''+2R'$	— — —	R'
$R^{IV}+2R'$	— — —	R''
$R^{IV}+R'$	— — —	R'''
$R^{IV}+(R'''+R'')'$	— —	R'''
$R^{IV}+3(R'''+R'')'$	— —	R'
$R^{IV}+(R^{IV}+[R'''+R'']')'''$		R' и т. д.

Здѣсь вездѣ подъ знакомъ R подразумѣваются, конечно, не группы опредѣленнаго состава, а только неполныя и непредѣльныя частицы опредѣленной атомности и какого бы то ни было состава.

37. Принявъ во вниманіе, что эквивалентные радикалы (остатки) и паи обыкновенно могутъ замѣщаться взаимно, становится понятно, что изъ разнообразныхъ R, одаренныхъ различной атомностью, образуется почти безконечное разнообразіе частицъ предѣльныхъ и непредѣльныхъ. Если взять, на примѣръ, водяной остатокъ HO', обозначивъ его для краткости чрезъ A', то для разныхъ R и для A' получатся, между прочимъ, слѣдующіе случаи образованія частицъ:

$R'A'$, $R''A'_2$, $R'''A_3'$ и т. д.
$R'R'$, $(R''R')'A'$, $(R'''R'')'A'$ и т. д.
$R''R'_2$, $R''R''$, $(R'''R')''A_2'$ и т. д.
$R''R_3$ $R'''R''R'$, $(R'''R'_2)'A'$ и т. д.

Все это частицы предѣльныя. Далѣе могутъ существовать, на примѣръ, $(R'''A')''$, $(R'''R')''$ — частицы непредѣльныя. Если вмѣсто водянаго остатка A', или вообще вмѣсто одноатомныхъ паевъ, каковы Cl,Br,H и проч., войдетъ въ соединеніе съ R двуатомный кислородъ или пяти-атомный азотъ, то усложненіе еще увеличится. Очевидно, что какъ ни разнообразны бываютъ частицы, но законъ ихъ построенія весьма простъ и ясенъ.

38. Остатокъ $(H'O'')'$ обладаетъ единицею свободнаго сродства, и эта единица принадлежитъ паю O, а въ радикалѣ $(CH_3)'$ или въ частицѣ $(CO)''$, свободное сродство принадлежитъ углероду и вообще, въ какой либо непредѣльной или неполной частицѣ, свободное сродство принадлежитъ именно тѣмъ или другимъ элементарнымъ паямъ. Если, на примѣръ, $(CH_3)'$ и $(HO)'$ соединяются, то ясно, что это будетъ случай, въ которомъ $^3/_4$ сродства углерода (3 единицы) дѣйствуютъ на водородъ, а $^1/_4$ сродства углерода (1 единица)—на половину (1 единицу) сродства кислороднаго пая, между тѣмъ какъ другая половина (единица) сродства кисло- Химическое строеніе.

роднаго дѣйствуетъ на одинъ водородный пай. Такимъ же образомъ, и во всѣхъ случаяхъ, при взаимнодѣйствіи различныхъ паевъ, радикаловъ и остатковъ, необходимо приходится разсматривать *порядокъ химическаго взаимнодѣйствія различныхъ элементарныхъ паевъ*, результатомъ котораго будетъ существованіе опредѣленной частицы. Этотъ порядокъ взаимнодѣйствія можно назвать *химическимъ строеніемъ* (*) частицъ, и справедливо будетъ, при настоящемъ состояніи науки, названіе *раціональныхъ* формулъ придавать только формуламъ, выражающимъ химическое строеніе частицъ. Такія раціональныя формулы могутъ быть или *подробными* т. е. выражающими взаимныя химическія отношенія всѣхъ элементарныхъ паевъ, или *сокращенными*—выражающими только отношенія нѣкоторыхъ паевъ и сложныхъ группъ, находящихся въ составѣ частицъ.

Теперь становится ясно, что не всѣ эквивалентные паи и остатки всегда могутъ замѣщаться, не всѣ паи и группы могутъ соединяться между собою потому, что для этого нужно, чтобы элементы, которымъ принадлежитъ сродство, могли, въ данномъ случаѣ, вступать въ соединеніе другъ съ другомъ. Такъ на примѣръ двуатомный кислородъ, въ мэфильномъ алкоголѣ $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$, связываетъ мэфилъ и водородъ, дѣйствуя при этомъ на углеродъ и водородъ. Тоже можетъ сдѣлать и сѣра, съ которой получается соотвѣтствующій алкоголю мэфильный меркаптанъ $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}S$, но сомнительно, что бы двуатомный цинкъ $Zn''=65{,}5$ или известковій $Ca''=40$, могли дѣйствовать подобнымъ образомъ; въ самомъ дѣлѣ, соединенія этихъ металловъ съ водородомъ до сихъ поръ неизвѣстны, и едва ли могутъ существовать.

Соединеніе тожествен- 39. Выше (§ 19) было сказано, что частица одноатомныхъ элементовъ состоитъ изъ двухъ паевъ тожествен-

(*) Тотъ же порядокъ взаимнодѣйствія называютъ нѣкоторые химики, на примѣръ—Кольбе, *химической конституціей* веществъ. Терминъ этотъ неудобенъ потому, что ему нерѣдко приписываются различныя значенія.

ныхъ между собою. Заключенie это вытекаетъ изъ того факта, что наименьшее относительное количество каждаго изъ этихъ элементовъ, вступающее въ реакцiю съ частичными количествами другихъ тѣлъ, по крайней мѣрѣ, вдвое болѣе наименьшаго количества тѣхъ же элементовъ, способнаго находится въ составѣ сложныхъ частицъ. Но если тожественные одноатомные паи могутъ вступать между собою въ соединенie, то естественно ожидать того же и для паевъ многоатомныхъ; а если, наконецъ, справедливо это послѣднее предположенie, то усложненie частицъ, вслѣдствie присутствiя въ ихъ составѣ двухъ или болѣе многоатомныхъ паевъ, должно быть возможно не только тогда, когда паи эти различны, но и тогда когда они тожественны. Предположенie это, по преимуществу относительно углерода, вполнѣ подтверждается фактами. Въ самомъ дѣлѣ, между тѣлами состоящими изъ углерода и какого либо одноатомнаго элемента (въ особенности—водорода), кромѣ тѣхъ соединенiй, частица которыхъ заключаетъ одинъ углеродный пай, извѣстна еще цѣлая масса веществъ съ болѣе сложными частицами. Способы происхожденiя этихъ веществъ часто ясно указываетъ на то, что углеродные паи соединены здѣсь одинъ съ другимъ. На примѣръ iодистый мэфилъ, дѣйствуя на цинкмэфилъ, даетъ углеводородъ C_2H_6:

ныхъ паевъ между собою.

$$2CH_3J+Zn(CH_3)_2=ZnJ_2+C_2H_6.$$

Очевидно, что въ этомъ углеводородѣ, тѣ единицы углероднаго сродства, которыя дѣйствовали съ одной стороды на iодъ, съ другой—на цинкъ, связываютъ паи углерода одинъ съ другимъ. Притомъ, самый составъ углеводородовъ, заключающихъ болѣе одного пая угля, и ихъ производныхъ, вполнѣ согласуется съ изложенными выше общими понятiями объ атомности и химическомъ строенiи.

Двѣ единицы сродства (см. § 24) представляютъ minimum химической силы, условливающiй соединенie двухъ паевъ; слѣдовательно, если атомность одного изъ соединяющихся паевъ$=a$,—другаго$=a_1$, то наибольшая атомность группы, состоящей изъ этихъ двухъ паевъ (коли-

чество одноатотныхъ паевъ, могущихъ къ ней присоединиться) будетъ$=(a+a_1)-2$. Въ случаѣ взаимнодѣйствія двухъ углеродныхъ паевъ $a=4$ и $a_1=4$, слѣдовательно $(a+a_1)-2=6$; для трехъ соединенныхъ паевъ углерода атомность будетъ$=(4+4+4)-(2+2)=8$, для четырехъ$=16-6=10$ и вообще, для n паевъ углерода, maximum атомности группы, ими образованной, выразится формулой

$$4n-(n-1).2=2n+2$$

Формула эта указываетъ, что къ n паевъ углерода, соединившимся между собою, могутъ присоединиться еще, въ предѣльной частицѣ, $2n+2$ паевъ одноатомнаго элемента, на примѣръ—водорода.

Дѣйствительно существуетъ цѣлый рядъ углеводородовъ, которыхъ составъ выражается частичною формулой C_nH_{2n+2}.

Далѣе то, что замѣчено выше для одного углероднаго пая, и вообще — для многоатомныхъ паевъ, относительно образованія частицъ непредѣльныхъ, повторяется и для этихъ тѣлъ большей сложности; такъ, извѣстенъ рядъ углеводородовъ непредѣльныхъ $(C_nH_{2n})''$ и ряды углеводородовъ еще болѣе отстоящихъ отъ предѣла, на примѣръ, $(C_nH_{n-2})^{IV}$.

Гомологія. Гомологичные, гетерологичные, изологичные ряды.

40. Очевидно, что въ подобномъ рядѣ, состоящемъ изъ членовъ все большей сложности, (для перваго члена $n=1$, для втораго $n=2$, для третьяго $n=3$ и т. д.), составъ каждаго изъ членовъ будетъ отличаться отъ состава предыдущаго и послѣдующаго на CH_2. Вообще разница между составомъ двухъ членовъ одного ряда будетъ $m(CH_2)$, гдѣ m=числу промежутковъ, раздѣляющихъ члены, или, что все равно, числу промежуточныхъ членовъ+1. Члены такого ряда отличаются одинъ отъ другаго только тѣмъ, что въ нихъ заключается большее или меньшее число паевъ углерода, соединенныхъ между собою, между тѣмъ какъ весь водородъ соединенъ съ углеродомъ. По этому, весьма естественно, что вещества одного и того же ряда обладаютъ одинаковымъ химическимъ характеромъ и одинаково относятся

къ различнымъ реагентамъ,—что онѣ химически аналогичны между собою. Члены одного и тогоже ряда, при дѣйствіи извѣстнаго реагента, дѣйствительно претерпѣваютъ одинаковыя превращенія и вещества, происшедшія вслѣдствіе такихъ превращеній, бываютъ аналогичны по химическому характеру и химическому строенію, а по составу отличаются одинъ отъ другаго на CH_2, также какъ и тѣла изъ которыхъ онѣ произошли. Такъ, на примѣръ:

углеводороды		хлористыя производныя	алкоголи
CH_4	даетъ	CH_3Cl	и CH_3,HO и пр.
C_2H_6	—	C_2H_5Cl	и C_2H_5,HO и пр.
C_3H_8	—	C_3H_7Cl	и C_3H_7,HO и пр.
C_nH_{n+2}	—	$C_nH_{n+1}Cl$	и C_nH_{n+1},HO и пр.

Вещества, отличающіяся одно отъ другаго на $m(CH_2)$ и одинаковыя по химическому характеру, называются *гомологичными* веществами или *гомологами*, а ряды ими образуемые, состоящіе изъ членовъ съ возрастающимъ количествомъ C и H, несутъ названіе *гомологичныхъ* рядовъ. Тѣла *одинаковой предѣльности*, *заключающія остатки одной и той же углеводородной частицы*, составляютъ такъ называемые *гетерологичные*, или *генетическіе* ряды (ряды происхожденія). Въ приведенныхъ примѣрахъ, ряды вертикальные состоятъ изъ гомологовъ, а горизонтальные—изъ тѣлъ, принадлежащихъ къ одному и тому же генетическому ряду.

Непредѣльные углеводороды обыкновенно могутъ подвергаться тѣмъ же измѣненіямъ, какъ и предѣльные, производя новые гомологичные ряды тѣлъ, отличающихся меньшимъ содержаніемъ водорода, отъ соотвѣтствующихъ (содержащихъ одинаковое съ ними количество углерода) предѣльныхъ частицъ. Такимъ образомъ являются еще ряды *изологичные*—ряды веществъ съ одинаковымъ химическимъ характеромъ и одинаковымъ количествомъ углерода, но съ постепенно уменьшающимся количествомъ водорода.

На примѣръ:

углеводороды	алкоголи
C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n+1},HO
C_nH_{2n}	C_nH_{2n-1},HO
C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-3},HO
C_nH_{2n-4}	C_nH_{2n-5},HO

и т. д.

Ясно, что способность углеродныхъ паевъ соединяться между собою, условливающая происхожденіе гомологовъ, увеличиваетъ чрезвычайно количество углеродистыхъ соединеній. Способность эта, въ высшей степени присущая углероду, не принадлежитъ однакоже исключительно ему одному. Не невѣроятно, на примѣръ, что разнообразіе кремнистыхъ соединеній условливается межмежду прочимъ способностью паевъ кремнія вступать, подобно углероду, въ соединеніе между собою.

41. Двѣ единицы сродства представляютъ minimum химической силы, необходимой для соединенія двухъ паевъ, но два многоатомные пая могутъ быть соединены между собою и бо̀льшимъ количествомъ единицъ сродства. Къ такому заключенію ведетъ изученіе свойствъ нѣкоторыхъ непредѣльныхъ частицъ. Изъ трехъ углеводородовъ C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 первый представляетъ предѣльную частицу, а изъ двухъ остальныхъ, если способъ соединенія въ нихъ углеродныхъ паевъ тотъ же, какъ и въ первомъ, одинъ долженъ обладать двумя $(C_2^{VI}H_4)''$, а другой—четырьмя $(C_2^{VI}H_2)^{IV}$ единицами свободнаго сродства.—Въ самомъ дѣлѣ, первое изъ этихъ двухъ веществъ можетъ легко вступать въ соединеніе съ двумя, а второе съ четырьмя одноатомными паями и переходитъ такимъ образомъ въ предѣльную частицу. Слѣдовательно, предположеніе—что во всѣхъ этихъ случаяхъ два пая углерода соединены между собою *только* двумя единицами сродства — становится вѣроятнымъ. Предѣльная углеводородная частица, заключающая C_6 будетъ C_6H_{14}, и для нея также извѣстно изологическое (непредѣльное) тѣло C_6H_{12}, легко соединяющееся съ двумя съ одноатомными паями. Но, кромѣ того, извѣстенъ еще дальнѣйшій изологъ—углеводородъ C_6H_6 (бен-

золъ), частица котораго, если углеродъ соединенъ въ немъ также какъ и въ предѣльномъ веществѣ, должна обладать 8 единицами свободнаго сродства. Бензолъ дѣйствительно соединяется прямо съ одноатомными паями, на примѣръ—съ хлоромъ, но даетъ не тѣло $C_6H_6Cl_8$, какъ слѣдовало бы ожидать, а тѣло $C_6H_6Cl_6$. Это последнее должно бы обладать двумя единицами свободнаго сродства, а между тѣмъ оно далѣе прямо не соединяется, да и вообще производныя углеводорода C_6H_6 оказываются болѣе способными къ замѣщеніямъ, чѣмъ къ прямымъ соединеніямъ: онѣ не переходятъ въ производныя предѣльной частицы C_6H_{14} такъ легко, какъ на примѣръ, производныя непредѣльнаго углеводорода C_3H_6 переходятъ въ производныя предѣльнаго углеводорода C_3H_8.

Все это заставляетъ предполагать, что въ непредѣльномъ веществѣ C_6H_6 и его производныхъ, по крайней мѣрѣ нѣкоторые изъ паевъ углерода соединены между собою бо́льшимъ количествомъ сродства, чѣмъ въ углеводородѣ C_6H_{14}, и что количество это будетъ не 10 единицъ, какъ въ этомъ послѣднемъ, а покрайней мѣрѣ 12 единицъ,—что свободными остаются такимъ образомъ только 6 единицъ $(C_6H_6)^{VI}$, вмѣсто восьми.

Подобные случаи имѣютъ мѣсто и для многихъ другихъ веществъ. Впрочемъ недостатокъ фактическихъ данныхъ еще препятствуетъ рѣшительнѣе судить о вопросѣ здѣсь затронутомъ.

42. Способность многоатомныхъ паевъ (различныхъ или тожественныхъ) соединяться между собою, и производить такимъ образомъ усложненіе частицъ, дѣлаетъ возможнымъ образованіе веществъ существенно различныхъ, но имѣющихъ одинаковый процентный составъ. Такъ на примѣръ, во всѣхъ непредѣльныхъ углеводородахъ общей формулы $C_nH_{2n}=n(CH_2)$, паевое отношеніе между углеродомъ и водородомъ одинаково (2 пая водорода на каждый пай углерода; на 12 ч. по вѣсу углерода 2 ч. водорода), но величина частицъ этихъ углеводородовъ бываетъ весьма различна, и можетъ быть выражена формулами C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 и т. д. Объ этомъ уже можно судить по ихъ физическимъ свой- Полимерія.

ствамъ, въ особенности же по плотности пара и по соединеніямъ, которыя они образуютъ съ галоидами. Въ самомъ дѣлѣ, на примѣръ, хлористыя соединенія этихъ углеводородовъ будутъ имѣть формулы:

$C_2H_4Cl_2$, $C_3H_6Cl_2$, $C_4H_8Cl_2$ и т. д.

Въ тоже время, удѣльный вѣсъ газа углеводорода C_3H_6 (пропилена) оказывается одною третью болѣе удѣльнаго вѣса эфилена, удѣльный вѣсъ газа углеводорода C_4H_8 (бутилена) — вдвое болѣе эфиленнаго и т. д. Словомъ, вещества эти представляютъ рядъ частицъ, все болѣе и болѣе сложныхъ, хотя отношеніе угля къ водороду во всѣхъ нихъ одно и тоже. Такое отношеніе состава тѣлъ называется *полимеріею;* C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8,.... C_nH_{2n} будутъ *полимерныя* тѣла или *полимеры.*

Изомерія и метамерія во обще. Различіе радикаловъ.

43. Тѣла, имѣющія одинаковый процентный составъ и одинаковую величину частицы, тѣмъ не менѣе могутъ быть различны по свойствамъ. Явленіе это извѣстно подъ именемъ *изомеріи* и *метамеріи*, а вещества, въ которыхъ онѣ встрѣчаются, несутъ названіе *изомерныхъ* и *метамерныхъ* (изомеровъ, метамеровъ). Подъ именемъ метамеріи понимаютъ обыкновенно различіе болѣе глубокое и притомъ такое, причины котораго до нѣкоторой степени уже извѣстны; часто однако же оба названія смѣшиваются.

Изомерія и метамерія условливаются бóльшимъ или меньшимъ различіемъ химическаго строенія. Ту же самую мысль выражаютъ, говоря, что различіе свойствъ, въ тѣлахъ одинаковаго процентнаго состава, зависитъ отъ различія радикаловъ, или различія ближайшихъ составныхъ частей. Въ самомъ дѣлѣ, понятно, что двѣ частицы одинаковаго состава и величины, но различнаго химическаго строенія т. е. такія, въ которыхъ химическое взаимнодѣйствіе паевъ распредѣлено различно, должны, при извѣстныхъ реакціяхъ, давать радикалы или остатки различнаго состава, и что чѣмъ значительнѣе разница въ химическомъ строеніи, тѣмъ менѣе глубоко должно быть измѣненіе, которое частица пре-

терпѣваетъ для того, чтобы различіе состава радикаловъ обнаружилось.

Изъ сказаннаго выше (§ 31) видно, что одна и таже частица, смотря по реакціямъ, которымъ она подвергается, можетъ давать радикалы (остатки) весьма разнообразные, и чѣмъ сложнѣе частица, тѣмъ значительнѣе это разнообразіе,—чѣмъ менѣе составныхъ частей выдѣлилось изъ тѣла, тѣмъ ближе къ нему по составу и тѣмъ сложнѣе будетъ радикалъ. Такимъ образомъ, изъ двухъ какихъ либо радикаловъ—остатковъ одной и той же частицы, становится возможнымъ отличать, по отношенію ихъ къ этой частицѣ, радикалъ *ближайшій* и радикалъ *отдаленный*. Такое обозначеніе, нерѣдко употребляемое, очевидно имѣетъ опредѣленный смыслъ только для каждой данной пары остатковъ одной и той же частицы. Очевидно также, что чѣмъ отдаленнѣе радикалъ, тѣмъ онъ проще. Радикалы, состоящіе изъ углеродныхъ паевъ, непосредственно между собою соединенныхъ и изъ паевъ другихъ элементовъ, присоединенныхъ къ углероду всѣмъ дѣйствующимъ сродствомъ своимъ, могутъ быть отличены отъ другихъ названіемъ *простыхъ* радикаловъ; *простѣйшими* изъ нихъ, а вмѣстѣ и отдаленнѣйшими, будутъ тѣ группы, которыя заключаютъ только одинъ углеродный пай съ прямо къ нему присоединенными, но не насыщающими всего его сродства паями другихъ элементовъ.

Ясно, что такимъ образомъ, при химическихъ превращеніяхъ двухъ изомерныхъ или метамерныхъ частицъ, смотря по степени ихъ различія, могутъ являться ближайшіе радикалы одинаковаго и отдаленные радикалы различнаго состава. Понятно также, что если, при извѣстныхъ, болѣе или менѣе глубокихъ превращеніяхъ двухъ изомерныхъ частицъ, эмпирическій составъ получаемыхъ изъ нихъ радикаловъ, какъ ближайшихъ, такъ и отдаленныхъ, одинаковъ въ обоихъ случаяхъ, то, тѣмъ не менѣе, радикалы, являющіеся при измѣненіяхъ еще болѣе значительныхъ—радикалы болѣе прежнихъ отдаленные (и менѣе сложные) или, наконецъ, отдаленнѣйшіе (простѣйшіе) будутъ различны по составу.

44. Изъ сказаннаго видно то отношеніе, въ кото- Различіе

изомеріи и метамеріи.

ромъ понятіе о различіи радикаловъ находится къ явленіямъ изомеріи или метамеріи,—видно также, что понятіе это, во всякомъ случаѣ, сводится на болѣе простое и опредѣленное понятіе о различіи химическаго строенія.

Руководясь этимъ послѣднимъ, не трудно видѣть, что степени различія между частицами одинаковой величины и одинаковаго процентнаго состава могутъ быть чрезвычайно разнообразны. Тѣмъ не менѣе, можно однако же, въ отношеніи углеродныхъ соединеній, придать терминамъ «*изомерія*» *и* «*метамерія*» опредѣленное значеніе и назвать *метамерными* тѣ изъ углеродныхъ веществъ, которыя отличаются одно отъ другаго способомъ химической связи, удерживающей находящіеся въ нихъ углеродные паи въ частицѣ, *изомерными* же—тѣла, въ которыхъ способъ связи между паями углерода одинаковъ, и которыя отличаются одно отъ другаго только распредѣленіемъ другихъ элементарныхъ паевъ или безуглеродныхъ группъ относительно паевъ углерода. Метамерны будутъ напримѣръ уксусно-кислый мэфилъ, муравейно-кислый эфилъ и пропіоновая кислота. Эмпирическая формула всѣхъ этихъ тѣлъ одна и таже—$C_3H_6O_2$, но паи угля распредѣлены въ нихъ различнымъ образомъ, какъ видно изъ слѣдующихъ сокращенныхъ раціональныхъ формулъ:

уксусно-кислый мэфилъ	муравейно-кислый эфилъ	пропіоновая кислота
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ CH_3\end{matrix}\right\}O,$	$\left.\begin{matrix}CHO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O,$	$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\ H\end{matrix}\right\}O$

Подобный же примѣръ представляютъ слѣдующія тѣла, аналоги амміака:

	тримэфиламинъ	мэфил-эфиламинъ	пропиламинъ.
$C_3H_9N=$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}N,$ =	$\left.\begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N,$ =	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$

Всѣ вещества эти содержатъ различные простые радикалы. Уксуснокислый мэфилъ и муравейнокислый эфилъ оба представляютъ нейтральныя летучія жидкости, но первый разлагается щелочами на эфильный (винный)

алкоголь и муравейно-кислую соль, второй на уксусно-кислую соль и мэфильный алкоголь; пропіоновая кислота маслообразна, гораздо менѣе летуча чѣмъ два предыдущія тѣла, и одарена сильно кислыми свойствами. Тримэфиламинъ, мэфил-эфиламинъ и пропиламинъ всѣ три щелочны, жидки, но имѣютъ различную летучесть; первый не заключаетъ водорода соединеннаго съ азотомъ и способнаго подвергаться замѣщенію радикалами, второй содержитъ его одинъ пай, третій—два пая.

Случай метамеріи болѣе тонкой встрѣчается, на примѣръ, въ кислотахъ, состоящихъ изъ тожественныхъ двуатомныхъ простыхъ радикаловъ и водяныхъ и амміакальныхъ остатковъ:

догликоламидная кислота — дигликоламиновая кислота

$$C_4H_7O_4N = \left.\begin{matrix}[(C_2H_2O)''(HO)']' \\ [(C_2H_2O)''(HO)']' \\ H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}\left[\left(\begin{matrix}C_2H_2O \\ C_2H_2O\end{matrix}\right\rangle O\right) HO\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N$$

Первая формула содержитъ 2 водяныхъ остатка и одинъ только пай водорода непосредственно соединеннаго съ азотомъ; вторая — содержитъ одинъ водяной остатокъ (HO) и 2 пая водорода соединеннаго съ азотомъ.

Два простые радикала (C_2H_2O) тожественны въ обѣихъ формулахъ, но посредственное соединеніе углеродныхъ группъ C_2 и C_2, принадлежащихъ этимъ радикаламъ, въ первомъ случаѣ условливается трехатомнымъ азотомъ, во второмъ—двуатомнымъ кислородомъ.

Примѣромъ изомеріи могутъ служить хлористый эфиленъ и хлористый эфилиденъ, имѣющіе формулу $C_2H_4Cl_2$. Въ обоихъ изъ нихъ, паи углерода одинаково непосредственно соединены одинъ съ другимъ, но есть основаніе думать, что паи водорода и хлора распредѣлены здѣсь различно относительпо паевъ углерода, и что, по всей вѣроятности, это распредѣленіе въ первомъ случаѣ симметрично, во второмъ—нѣтъ.

$$C_2H_4Cl_2 = \begin{Bmatrix}CH_2Cl \\ CH_2Cl\end{Bmatrix} \text{ и } = \begin{Bmatrix}CH_3 \\ CHCl_2\end{Bmatrix}$$

Подобное же различіе химическаго строенія объясняетъ, быть можетъ, изомерію пропильныхъ алкоголей $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O$; распредѣленіе водорода относительно углерода, въ радикалѣ пропилѣ C_3H_7, который соединенъ въ нихъ съ воднымъ остаткомъ, можетъ представлять два случая:

$$C_3H_7 = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2, \\ CH_2 \end{matrix}\right. \text{ и } = \left\{\begin{matrix} CH_3, \\ CH \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

Примѣръ изомеріи представляютъ также гликоколлъ и гликоламидъ:

$$C_2H_5NO_2 = \overset{\text{гликоколлъ}}{\left\{\begin{matrix} CH_2, NH_2 \\ CO, HO \end{matrix}\right.} \text{ и } = \overset{\text{гликоламидъ}}{\left\{\begin{matrix} CH_2, HO \\ CO, NH_2 \end{matrix}\right.}$$

Связь углеродныхъ паевъ между собою, и распредѣленіе соединенныхъ съ углемъ 2 паевъ водорода и пая кислорода, въ обоихъ этихъ тѣлахъ, одни и тѣже; остатки NH_2 и HO здѣсь также одинаковы, но, при всемъ томъ, вещества различны, вслѣдствіе неодинаковаго распредѣленія этихъ остатковъ относительно паевъ углерода: въ первомъ тѣлѣ съ окисленнымъ паемъ угля (CO)'' соединенъ остатокъ HO, а во второмъ—остатокъ NH_2.

45. Изомерія и метамерія—различіе веществъ, заключающихъ одинаковое количество тожественныхъ, но различно распредѣленныхъ, элементарныхъ паевъ, находится въ явной зависимости отъ взаимнаго вліянія (см. § 33) этихъ паевъ. Свойства веществъ ясно указываютъ, что каждый элементъ обнаруживаетъ опредѣленное вліяніе на химическое содержаніе элементовъ, съ нимъ соединенныхъ и—на оборотъ—самъ подчиняется ихъ вліянію. Въ тѣлахъ, представляющихъ соединеніе элемента съ веществами аналогичными, содержаніе его аналогично. Такъ, водородъ воды и галоидоводородныхъ кислотъ относится къ реагентамъ различно, но во всѣхъ галоидоводородныхъ кислотахъ содержаніе его сходно, хотя не совершенно одинаково; вмѣстѣ съ тѣмъ, каждый изъ галоидовъ обнаруживаетъ не одинаковыя отношенія къ раз-

личнымъ веществамъ, въ своихъ соединеніяхъ водородныхъ, кислородныхъ и пр.

Вліяніе паевъ соединенныхъ посредственно.

Такое взаимное вліяніе соединяющихся элементовъ опредѣляетъ, въ извѣстной степени, химическій характеръ сложнаго вещества, и понятно, что если многоатомный элементарный пай непосредственно соединенъ съ двумя или тремя различными другими элементами, то и здѣсь вліяніе, о которомъ идетъ рѣчь, будетъ имѣть мѣсто. Но, съ другой стороны, радикалы и остатки входятъ въ соединеніе подобно элементамъ, и естественно представляется вопросъ—будутъ ли они, подобно элементарнымъ паямъ, и въ какой степени, подчиняться этому вліянію? Очевидно, что вопросъ сводится на то, подчиняются ли элементарные паи вліянію другихъ элементарныхъ паевъ, непосредственно не соединенныхъ съ ними, но находящихся въ составѣ той же частицы? Въ самомъ дѣлѣ—сказать, что въ ѣдкомъ кали, характеръ водянаго остатка условливается вліяніемъ пая калія, значитъ сказать, что вліяніе калія распространяется не только на кислородъ, непосредственно съ нимъ соединенный, но и на водородъ, съ которымъ калій связанъ только помощію двуатомнаго кислороднаго пая. Множество фактовъ рѣшаютъ утвердительно этотъ вопросъ о взаимномъ вліяніи паевъ соединенныхъ не непосредственно, и между углеродными соединеніями, одинъ изъ наиболѣе поучительныхъ примѣровъ представляетъ вліяніе кислорода, соединеннаго съ углеродомъ, на характеръ водорода въ водяномъ остаткѣ, соединенномъ съ тѣмъ же углеродомъ. На примѣръ, два углеродные пая $\left\{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right.$ соединенные между собою, могутъ давать, между прочимъ, слѣдующія соединенія съ водородомъ, кислородомъ и водянымъ остаткомъ:

1	2	3	4
$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2,HO\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO,HO\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CH_2,HO\\CH_2,HO\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CH_2,HO\\CO,HO\end{matrix}\right.$

Содержаніе водорода водянаго остатка, въ 1-мъ тѣлѣ (эфильномъ алкоголѣ) и 2-мъ (уксусной кислотѣ)—различно: въ первомъ онъ замѣщается щелочными метал-

лами, только при дѣйствіи самаго металла, во второмъ—и при дѣйствіи окисла. Въ 3-мъ тѣлѣ (эфилгликолѣ), водородъ водяныхъ остатковъ содержится также, какъ и въ эфильномъ алкоголѣ; точно также содержится водородъ одного водянаго остатка въ 4-мъ веществѣ (гликоловой кислотѣ), но водородъ другаго водянаго остатка относится, въ послѣднемъ случаѣ, къ реагентамъ подобно водороду водянаго остатка въ кислотѣ уксусной.

Дальнѣйшія слѣдствія изложенныхъ понятій объ изомеріи.

46. Изомерія и метамерія получаютъ такимъ образомъ естественное объясненіе, и становится возможнымъ, до нѣкоторой степени, руководясь изложенными соображеніями, судить à priori о числѣ изомеровъ и метамеровъ, отвѣчающихъ извѣстной эмпирической формулѣ, а также—и о большемъ или меньшемъ различіи свойствъ ихъ. Очевидно, что изомеровъ должно быть больше для формулъ болѣе сложныхъ. На примѣръ, $C_2H_4Cl_2$ представляетъ два случая изомеріи:

$$\begin{cases} C_2H_2Cl \\ C_2H_2Cl \end{cases} \text{ и } \begin{cases} C_2H_3 \\ C_2HCl_2 \end{cases}$$

а для его гомолога $C_3H_6Cl_2$, можно ожидать существованія четырехъ изомеровъ:

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2Cl \end{cases} \quad \begin{cases} CHCl_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases} \quad \begin{cases} CH_3 \\ CCl_2 \\ CH_3 \end{cases} \quad \begin{cases} CH_2Cl \\ CH\ Cl \\ CH_3 \end{cases}$$

Вмѣстѣ съ тѣмъ ясно, что химическое строеніе перваго и третьяго изъ приведенныхъ четырехъ изомеровъ болѣе различается, чѣмъ, на примѣръ, химическое строеніе перваго и четвертаго.

Далѣе, на примѣръ, видно, что винный алкоголь $C_2H_5(HO)$ не долженъ имѣть изомеровъ: для его радикала—эфила $(C_2H_5)'$, возможенъ лишь одинъ случай химическаго строенія:

$$(C_2H_5)' = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \end{cases}$$

Между тѣмъ, для ближайшаго гомолога — радикала пропила (C_3H_7), мыслимы, какъ было сказано выше

(см. § 44), два случая химическаго строенія, а для болѣе сложнаго гомолога $(C_4H_9)'$, вѣроятно возможны четыре случая, которые могутъ быть выражены формулами:

$$(C_4H_9)' = \overset{1.}{\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ (CH_2)' \end{array}\right.} = \overset{2.}{\left\{\begin{array}{l} (CH_2)' \\ CH_2 \\ C\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ H_2 \end{array}\right. \end{array}\right.} = \overset{3.}{\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ C'\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ H \end{array}\right. \end{array}\right.} \overset{4.}{= C'\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right.}$$

или формулами:

$$\overset{1.}{(C_4H_9)' = CH_2\Big[CH_2[CH_2(CH_3)]\Big]} = \overset{2.}{C\,H_2\Big[CH(CH_3)(CH_3)\Big]}$$

$$\overset{3.}{= CH\Big[CH_2(CH_3)\Big]\Big[CH_3\Big]} = \overset{4.}{C(CH_3)(CH_3)(CH_3)}$$

Во всѣхъ этихъ случаяхъ, всѣ паи углерода непосредственно соединены между собою, а распредѣленіе паевъ водорода, между паями углерода, болѣе или менѣе различно (*).—A priori, слѣдовательно, можно ожидать существованія двухъ изомерныхъ пропильныхъ и четырехъ бутильныхъ алкоголей.

Опыту предстоитъ показать дѣйствительно ли возможны всѣ изомеры, предсказываемые теоріею, и какое именно измѣненіе свойствъ соотвѣтствуетъ извѣстному измѣненію химическаго строенія. — Легко быть можетъ, что нѣкоторые изъ изомеровъ на дѣлѣ не существуютъ,— что соотвѣтствующее имъ распредѣленіе паевъ не пред-

(*) Во многихъ случаяхъ, формулы химическаго строенія теоретически возможныхъ изомеровъ, всего легче найти, если предположить, что сложная группа происходитъ чрезъ различныя замѣщенія водорода простѣйшими радикалами въ соотвѣтствующей частицѣ, содержащей одинъ пай углерода. На примѣръ, второй рядъ формулъ представляетъ бутилъ, именно, какъ продуктъ замѣщенія водорода въ мэфилѣ (CH_3) мэфиломъ же, неизмѣненнымъ или такимъ, котораго водородъ въ свой чередъ подвергся замѣщенію тѣмъ же мэфиломъ.

Знакъ ' въ первомъ ряду приведенныхъ формулъ указываетъ которому изъ паевъ C принадлежитъ свободная единица сродства въ радикалѣ.

ставляетъ случая прочнаго равновѣсія, и потому, при условіяхъ, которыя должны были бы произвести ихъ, будутъ получаться, вслѣдствіе перемѣщенія паевъ, другія близкія къ нимъ тѣла.

47. Съ другой стороны, еще нельзя утверждать, что высказанный выше принципъ вполнѣ достаточенъ для объясненія всѣхъ случаевъ изомеріи. Существуютъ тѣла, составъ которыхъ дѣлаетъ различіе химическаго строенія невозможнымъ, а между тѣмъ нѣкоторыя наблюденія заставляютъ принимать и здѣсь существованіе изомеровъ. Наблюденія эти, впрочемъ, еще недостаточны, и факты сюда относящіеся не могутъ быть признаны совершенно достовѣрными.

Къ числу тѣлъ, для которыхъ различіе химическаго строенія немыслимо, принадлежатъ, на примѣръ, всѣ предѣльные углеводороды $C_n H_{2n+2}$. Необходимо принять, что всѣ паи угля соединены въ нихъ между собою (каждая пара—наименьшимъ количествомъ сродства т. е. двумя единицами), что къ двумъ изъ числа ихъ, присоединены по 3 пая, а къ остальнымъ—по 2 пая водорода къ каждому:

$$CH_4 \qquad \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ C_n H_{2n} \\ CH_3 \end{cases}$$

Между тѣмъ, отсутствіе случаевъ изомеріи, для этихъ углеводородовъ, еще не доказано.

Далѣе, есть нѣкоторыя основанія подозрѣвать существованіе двухъ изомеровъ съ формулой CH_3Cl и трехъ изомеровъ состава $C_2H_3Cl_3$— Для первой формулы возможенъ только одинъ случай химическаго строенія, для второй—только два случая:

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ CHCl_2 \end{cases} \text{ и } \begin{cases} CH_3 \\ CCl_3 \end{cases}$$

Для объясненія подобныхъ случаевъ изомеріи, если достовѣрность ихъ подтвердится, придется принять, что

дѣйствіе четырехъ единицъ сродства, принадлежащаго углеродному паю, можетъ быть различно; тогда можно будетъ говорить вообще о различіи единицъ сродства многоатомныхъ паевъ. Изомерія вещества CH_3Cl зависѣла бы, такимъ образомъ, отъ различія способовъ присоединенія хлорнаго пая. Наконецъ, еще далеко не уясненъ вопросъ о той изомеріи, которая выражается главнымъ образомъ въ различіи оптическихъ свойствъ веществъ (въ круговой поляризаціи), и о томъ объясняется ли этотъ рядъ явленій изомеріею химическою—различіемъ химическаго строенія, или это будетъ особый родъ изомеріи, который могъ бы получить названіе физической изомеріи?

48. Здѣсь оканчиваются тѣ обобщенія, которыми обладаетъ новѣйшая химія, и которыя составляютъ теоретическую часть ея. Чтобы избѣгнуть ошибокъ и увлеченій, необходимо уяснить истинное значеніе этихъ теоретическихъ понятій. Теоріей въ томъ смыслѣ, какъ напр. теорія свѣта, химія не обладаетъ: она далека еще отъ того совершенства, которое изъ одного ипотетическаго положенія позволяетъ, путемъ математическаго анализа, выводить, какъ необходимыя слѣдствія, всѣ факты, при которомъ, далѣе, полное согласіе фактовъ съ заключеніями, сдѣланными a priori, возводитъ почти въ истину первоначальную основную ипотезу. Всѣ такъ называемыя теоріи въ химіи суть только обобщенія извѣстнаго круга фактическихъ знаній. Таково и понятіе объ атомности; но, развившись позднѣе другихъ воззрѣній и основавшись на большей суммѣ знаній, оно обнимаетъ и область фактовъ болѣе обширную. Дѣйствительное значеніе теоретическихъ понятій въ химіи.

Относительная ограниченность теоретическихъ понятій въ химіи видна уже изъ того, что онѣ относятся только къ извѣстнымъ, такъ называемымъ химическимъ свойствамъ матеріи, почти не касаясь другихъ сторонъ ея проявленій, между тѣмъ какъ всѣ частныя свойства вещества несомнѣнно находятся во взаимной причинной связи—всѣ вытекаютъ изъ условливаемыхъ ея сущностью основныхъ свойствъ, познать которыя съ разныхъ сторонъ стремятся различныя отрасли естествознанія. Свойства каждаго сложнаго вещества, безъ сомнѣнія,

условливаются и способомъ его происхожденія, и всѣми свойствами каждой составной части, но эта общность зависимости пока еще недоступна, и наука, изслѣдующая лишь первыя ея случаи, принуждена принимать извѣстное понятіе, извѣстное обобщеніе, какъ руководительную нить. Придерживаясь за эту нить, она идетъ до тѣхъ поръ, пока развитіе фактическихъ знаній позволитъ новому понятію обхватить большій прежняго кругъ явленій, и создастъ новаго путеводителя. Въ этомъ смыслѣ беретъ химія понятіе объ атомности съ его слѣдствіями, и вмѣсто обширнаго, но еще недостижимаго закона, говорящаго, что натура сложнаго вещества, опредѣляется натурой, количествомъ и взаимнымъ отношеніемъ составныхъ частей, можетъ поставить слѣдующее правило: *химическая натура сложнаго вещества опредѣляется натурой и количествомъ составныхъ частей и химическимъ строеніемъ его частицы.*

Правило это недостаточно широко, но за то повѣрка его лежитъ въ предѣлахъ опыта, а дальнѣйшее развитіе фактическихъ знаній укажетъ въ какихъ предѣлахъ, и на сколько, оно справедливо и полезно.

Фактическая связь между химизмомъ, теплотою, свѣтомъ и другими проявленіями дѣятельности матеріи — очевидна: что свѣтъ есть движеніе, это—гипотеза, доросшая нынѣ почти до степени непреложной истины, что теплота — движеніе, это сдѣлалось болѣе чѣмъ вѣроятно съ тѣхъ поръ, какъ возникла механическая теорія тепла, и можетъ быть не ошибется тотъ, кто назоветъ движеніемъ всѣ явленія химизма. Если наступитъ время, которое уяснитъ причинную связь между всѣми видами этого движенія, то явленія химизма получатъ свою механическую теорію,—теорію въ полномъ смыслѣ слова и, занявъ свое мѣсто въ наукѣ, какъ опредѣленная часть стройнаго цѣлаго, теорія эта, на-равнѣ съ другими частями — теоріями другаго рода движеній, подчинится математическому анализу.

Недостаточность нынѣшнихъ теоретическихъ воззрѣній.

49. Есть не мало примѣровъ, что слишкомъ одностороннее приложеніе извѣстныхъ воззрѣній—упрямое желаніе сохранить ихъ—мѣшало развитію науки. Для этого развитія, безъ сомнѣнія, всего полезнѣе, когда

теоретическимъ понятіямъ не прилагаютъ значенія болѣе обширнаго, чѣмъ то, которое на самомъ дѣлѣ принадлежитъ имъ. Полезно и даже необходимо по этому, отдавая должную справедливость извѣстнымъ обобщеніямъ и руководясь ими, въ то же время не упускать изъ вида ихъ недостаточности. — При настоящемъ развитіи фактической части химіи, не трудно указать на примѣры такой недостаточности теоретическихъ воззрѣній, изложенныхъ въ предыдущемъ.

Понятіе о химическомъ строеніи вытекаетъ прямо изъ понятія объ атомности, а это послѣднее основывается на понятіи о химической частицѣ, съ которымъ тѣсно связанъ законъ объемности. Между тѣмъ, въ каждомъ изъ этихъ обобщеній, есть свои слабыя стороны,— для каждаго найдутся случаи, составляющіе еще необъяснимыя исключенія. Такъ, на примѣръ, непредѣльнаго углеводорода CH_2, соотвѣтствующаго окиси углерода (CO) неизвѣстно; неизвѣстны также тѣла $CHOCl$ и CH_2O, отвѣчающія хлорокиси углерода $COCl_2$ и пр. По всѣмъ опытамъ, до сихъ поръ сдѣланнымъ, самая возможность ихъ существованія подлежитъ сильному сомнѣнію, а ихъ составъ, казалось бы, долженъ вполнѣ отвѣчать четырехатомности углероднаго пая. — Далѣе, на примѣръ, хлоръ, бромъ, іодъ, въ огромномъ большинствѣ своихъ соединеній, являются одноатомными, подобно водороду, но хлоръ съ іодомъ могутъ соединяться не только въ пропорціи JCl, но и въ пропорціи JCl_3. Нечетноатомный азотъ можетъ образовать съ кислородомъ соединеніе NO (окись азота), которое, съ этой формулой, удовлетворяетъ закону объемности, но является прямымъ противорѣчіемъ понятію о нечетноатомности азота. Нѣкоторыя вещества (нашатырь, ціанистый аммоній и пр.) занимаютъ, въ газообразномъ состояніи, не два, а четыре объема. Аномалію эту объясняютъ тѣмъ, что при возвышенной температурѣ, частица распадается на двѣ, а при охлажденіи, двѣ частицы снова соединяются, образуя первоначальное тѣло. — Въ самомъ дѣлѣ, такое распаденіе, для нѣкоторыхъ веществъ, фактически доказано, но для другихъ оно, по нѣкоторымъ опытамъ, является болѣе чѣмъ сомнительнымъ.

Число подобныхъ примѣровъ легко можетъ быть размножено, но и сказаннаго здѣсь, кажется, достаточно для того, что бы предостеречь отъ слѣпаго довѣрія къ нынѣшнимъ теоріямъ въ химіи, за предѣлами тѣхъ фактовъ, изъ которыхъ онѣ выведены. Довѣріе это было бы на столько же опасно, на сколько неблагоразумно полное отрицаніе теорій. Руководясь ими неосторожно, можно попасть на ложный путь, но безъ нихъ приходится ощупью отыскивать дорогу!

ОЧЕРКЪ РАЗВИТІЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХЪ ВОЗЗРѢНІЙ.

50. Уже было замѣчено (см. § 7), что развитіе органической химіи началось тогда, когда химія минеральныхъ веществъ сложилась въ научную форму, и успѣла выработать свои теоретическія воззрѣнія. Факты, принадлежавшіе минеральной химіи, естественно приводили къ бинарному или дуалистическому взгляду на составъ сложныхъ тѣлъ: неразлагаемыя вещества — элементы соединяются между собою, происходящія двойныя сложныя соединенія обладаютъ способностью, при взаимномъ дѣйствіи или при дѣйствіи на нихъ элементовъ, образовать болѣе сложныя вещества, заключающія три, четыре элементарныя составныя части и т. д. Основываясь на этомъ, химическія соединенія, по степени ихъ сложности, дѣлили на соединенія 1-го, 2-го, 3-го порядка, и каждое минеральное тѣло разсматривали, какъ заключающее *двѣ* простыя или сложныя составныя части. Въ послѣднемъ случаѣ, сложное тѣло, представляющее составную часть другаго вещества, болѣе сложнаго, являлось содержащимся (предсуществующимъ, préexistant) въ послѣднемъ. Такимъ образомъ, купоросное масло считалось состоящимъ изъ безводной сѣрной кислоты и воды, селитра— изъ безводной азотной кислоты и окиси калія, что выражалось формулами SO_3+HO, $KO+NO_5$ (*) и т. д. Дуализмъ.

Въ связи съ дуализмомъ, возникла электро-химическая ипотеза, предложенная впервые Berzelius'омъ и принятая почти всѣми. Опираясь преимущественно на фактъ разложенія нѣкоторыхъ веществъ, гальваническимъ токомъ, на двѣ составныя части, она объясняла и поддерживала дуализмъ. Ипотеза эта искала причину химическаго соединенія въ электрической полярности атомовъ,—въ электрическомъ притяженіи, и принимала, Электрохимическая теорія.

(*) S=16, O=8.

что въ извѣстныхъ тѣлахъ преобладаетъ электричество положительное, въ другихъ—отрицательное,—что смотря по взаимному отношенію разнородныхъ электричествъ, принадлежащихъ двумъ соединяющимся тѣламъ, одно изъ этихъ тѣлъ является электро-положительной, другое—электро-отрицательной составной частью. Полагали, что одно и тоже тѣло можетъ быть электро-положительнымъ въ соединеніи съ нѣкоторыми электро-отрицательными тѣлами, и электро-отрицательнымъ въ другихъ соединеніяхъ, образуемыхъ имъ съ веществами болѣе электро-положительными, чѣмъ оно само; согласно этому, тѣло выдѣляющееся на анодѣ, при электролизѣ одного изъ его соединеній, можетъ выдѣляться на катодѣ, при электролизѣ какого либо другаго его соединенія. Руководясь электро-химической ипотезой, распредѣляли элементы въ такъ называемый электрическій рядъ, гдѣ каждый членъ долженъ былъ являться электро-положительнымъ относительно одного — и электро-отрицательнымъ относительно другаго, рядомъ съ нимъ стоящаго, вещества.

Не смотря на данныя, прямо противорѣчащія электро-химической теоріи, не смотря на остроумныя и весьма справедливыя замѣчанія Laurent'а (въ его Méthode de Chimie), ясно указавшаго на неточность толкованія нѣкоторыхъ фактовъ, эта теорія долго оспаривала мѣсто у новыхъ воззрѣній, и до сихъ поръ еще не вполнѣ оставлена иными химиками. Что же касается дуализма, то лишь въ новѣйшее время, при развитіи понятія объ атомности, выяснился и опредѣлился тотъ кругъ фактовъ, въ которомъ онъ справедливъ и сдѣлался яснымъ смыслъ предсуществованія одного сложнаго тѣла въ составѣ другаго.

Сложные радикалы.

51. Еще во времена флогистической теоріи, въ 17-мъ и началѣ 18-го столѣтія, являлись воззрѣнія на отличіе состава веществъ органическихъ отъ состава тѣлъ минеральныхъ: Becher выразилъ мысль, что въ первыхъ элементы соединены болѣе сложнымъ—а во вторыхъ болѣе простымъ способомъ; Stahl видѣлъ въ тѣлахъ органическихъ преобладаніе началъ водянистаго и горючаго, а въ минеральныхъ — начала землистаго. Химія временъ

Lavoisier была по преимуществу химіей кислородныхъ соединеній; эти соединенія разсматривались какъ состоящія изъ кислорода и радикала, подъ именемъ котораго разумѣлась вообще составная часть, соединенная съ кислородомъ. Называя, на примѣръ, углеродъ радикаломъ угольной кислоты, Lavoisier обозначалъ названіемъ радикаловъ яблочнаго, щавелеваго — ту часть, которая въ кислотахъ этого имени находится въ соединеніи съ кислородомъ. При этомъ Lavoisier замѣтилъ, что радикалы сложныхъ веществъ минеральнаго царства почти всѣ просты, а радикалы тѣлъ органическихъ обыкновенно состоятъ изъ угля и водорода, или—угля, водорода и азота. Berzelius принялъ и развилъ мысль Lavoisier о сложныхъ радикалахъ. Приписывая имъ тоже значеніе въ тѣлахъ органическихъ, какое элементы имѣютъ въ минеральныхъ соединеніяхъ, онъ руководился мыслью, что знанія, относящіяся къ составу минеральныхъ веществъ, могутъ привести къ уясненію состава тѣлъ органическихъ. Berzelius принималъ сначала, что органическія вещества, въ противоположность минеральнымъ, могутъ состоять изъ трехъ и болѣе элементарныхъ составныхъ частей прямо, не дуалистически, соединенныхъ между собою — что подобный составъ можетъ принадлежать и сложнымъ радикаламъ, но, позже, появленіе нѣкоторыхъ фактовъ, противорѣчащихъ электро-химическому воззрѣнію, заставило его отказаться отъ этого взгляда и принять, что радикаломъ не можетъ считаться тѣло содержащее кислородъ. Другіе химики старались, между тѣмъ, тоже подвести органическія вещества подъ взгляды дуалистическіе. Gay-Lussac и Dumas принимали нѣкоторыя группы органическихъ тѣлъ за соединенія болѣе простаго органическаго вещества съ сложными минеральными веществами. Изъ этихъ воззрѣній сложилась такъ называемая эфиринная теорія, относившаяся преимущественно къ винному алкоголю и его производнымъ. Алкоголь этотъ, его эфиръ, хлористый эфилъ разсматривались, какъ соединеніе эфирина (нынѣшняго эфилена) съ водою, соляной кислотой и проч. Съ этой точки зрѣнія, эфиринъ уподоблялся амміаку, хлористый эфилъ—нашатырю и проч.

Liebig, опредѣлившій органическую химію, какъ химію сложныхъ радикаловъ, считалъ возможнымъ существованіе радикаловъ, содержащихъ кислородъ, и разсматривалъ группы веществъ, близкихъ по происхожденію, какъ двойныя соединенія одного и того же радикала съ различными, преимущественно —элементарными, тѣлами. Такъ, на примѣръ, бензойныя соединенія были для него соединеніями бензоила—радикала, содержащаго кислородъ—съ кислородомъ, хлоромъ, сѣрою. Для производныхъ виннаго алкоголя принимался, какъ и нынѣ, безкислороддый радикалъ эфилъ. Къ этимъ послѣднимъ воззрѣніямъ примкнулъ вскорѣ Dumas, сдавшійся на личныя убѣжденія Liebig'a, и радикальная теорія сдѣлалась господствующею. Радикалы, въ смыслѣ этой теоріи, были веществами *дѣйствительно существующими*, чѣмъ-то въ родѣ сложныхъ элементовъ. Неизвѣстность большей части изъ нихъ въ отдѣльномъ состояніи объясняли тѣмъ, что химія не съумѣла еще ихъ выдѣлить. Въ свободныхъ радикалахъ надѣялись найти способность соединяться, какъ въ элементахъ, и эту мысль дѣйствительно подтверждали существованіе и свойства нѣкоторыхъ тѣлъ, на примѣръ—ціана, открытаго Gay-Lussac'омъ еще въ началѣ развитія радикальной теоріи, и приближающагося, по нѣкоторымъ химическимъ отношеніямъ, къ галоидамъ. Готовыя понятія объ электро-химизмѣ, при этомъ, цѣликомъ были перенесены изъ минеральной химіи, приложены, вмѣстѣ съ теоріей сложныхъ радикаловъ, къ тѣламъ органическимъ, и долго мѣшали развитію новыхъ взгладовъ, возбуждая ожесточенныя пренія.

59. Между тѣмъ, какъ теорія сложныхъ радикаловъ, съ неразлучной въ то время спутницей ея — электрохимической ипотезой, считала въ числѣ своихъ приверженцевъ лучшихъ представителей науки, уже накоплялись факты, вскорѣ послужившіе основаніемъ новыхъ воззрѣній. Открытіемъ этихъ фактовъ химія обязана преимущественно французскимъ ученымъ: еще Gay-Lussac замѣтилъ, что хлоръ, дѣйствуя на воскъ, замѣщаетъ въ немъ водородъ объемъ за объемъ, а потомъ Dumas, Laurent, Regnault, Malagutti и другіе, указали существова-

ніе цѣлыхъ рядовъ такихъ продуктовъ замѣщенія (металепсіи). Обращая вниманіе исключительно на составъ тѣлъ, подвергающихся замѣщенію, и составъ ихъ замѣщенныхъ производныхъ, Dumas формулировалъ нѣсколько эмпирическихъ законовъ, относящихся къ металепсіи, а Laurent обратилъ вниманіе на самыя свойства замѣщенщенныхъ веществъ, и развилъ свою теорію замѣщенія, противорѣчившую электро-химическимъ понятіямъ, по которымъ водородъ и хлоръ считались веществами почти противоположными одно другому. По мнѣнію Laurent'а, хлоръ, замѣщая водородъ пай за пай, становится на его мѣсто, и принимаетъ на себя роль водорода, вслѣдствіе чего химическія свойства первоначальнаго вещества, и его замѣщенныхъ продуктовъ, остаются аналогичными. Когда Berzelius напалъ на эти новыя воззрѣнія, то Dumas, сначала, заявилъ предъ лицемъ парижской Академіи, что онъ далекъ отъ принятія мнѣній Laurent'а, и указалъ на различіе этихъ мнѣній отъ его собственныхъ; вскорѣ однакоже, открытіе трихлороуксусной кислоты, сдѣланное самимъ Dumas, и множество фактовъ, добытыхъ другими французскими химиками, привели его къ принятію многихъ взглядовъ Laurent'а, и къ болѣе обширному развитію понятій о замѣщеніи, — къ такъ называемой теоріи типовъ.

Теорія типовъ Dumas.

Dumas явился, при этомъ, рѣшительнымъ противникомъ электро-химическихъ понятій: онъ выразилъ мысль, что не столько натура сложнаго вещества, сколько расположеніе въ немъ атомовъ—одинаковость типа—условливаетъ химическія свойства. Dumas раздѣлилъ типы на *химическіе* и *механическіе*. Къ первымъ причислялъ онъ вещества, которыя при одинаковомъ числѣ атомовъ, ихъ составляющихъ, обнаруживаютъ аналогію химическихъ свойствъ, къ механическимъ типамъ—вещества съ различными химическими свойствами, но одинаковымъ числомъ атомовъ въ составѣ. Такъ, уксусная и хлороуксусная кислоты причислялись къ одному химическому типу, между тѣмъ какъ уксусная кислота и винный (эфильный) алкоголь представляли тѣла одинаковаго механическаго типа.

Теорія ядеръ.

Laurent, съ своей стороны, преслѣдуя мысль о замѣ-

щеніи, предложилъ такъ называемую *теорію ядеръ* (théorie des noyaux), близкую къ теоріи Dumas. Онъ принялъ, что вообще, во всѣхъ органическихъ вещсствахъ, нѣкоторыя составныя части ближе соединены между собою, чѣмъ остальныя. Эти-то, тѣсно связанныя, части онъ называлъ ядромъ, и думалъ, что на ядра могутъ, такъ сказать, накладываться еще новыя вещества, что эти послѣднія могутъ быть удаляемы и присоединяемы, между тѣмъ какъ самое ядро способно измѣняться лишь чрезъ замѣщеніе. Удаленіе изъ ядра атомовъ ведетъ къ совершенному разрушенію его, измѣненію вещества. Теорія эта не пріобрѣла большаго значенія въ наукѣ.

53. Эти новыя различныя воззрѣнія, совершенно несовмѣстныя со взглядами электро-химическими, вызвали ожесточенные споры, доходившіе иногда до оскорбительныхъ личностей: Berzelius говорилъ даже о плохомъ состояніи мозга Laurent'а. Самые результаты работъ послѣдняго встрѣчались съ сомнѣніемъ. Позже, напоминая объ этомъ времемени (въ Méthode de Chimie), Laurent говоритъ, что готовъ простить дуализму оскорбленія, но никогда не проститъ ему невѣрія. Споры, насмѣшки не остановили развитія новыхъ взглядовъ, но отчасти помѣшали вдаваться въ крайности: такъ Dumas, принявшій было и возможность замѣщенія углерода, скоро отказался отъ такого мнѣнія. Число фактовъ замѣщенія, между тѣмъ, прибывало, и аналогія химической роли водорода и хлора, въ продуктахъ металепсіи, становилась все очевиднѣе. Послѣдователи радикальной теоріи по неволѣ должны были уступить, по крайней мѣрѣ — до извѣстной степени. Что бы сохранить дуализмъ и электро-химическую теорію, Berzelius предлагалъ, одну за другою, новыя раціональныя формулы, основанныя на чистыхъ ипотезахъ такъ, что наконецъ Liebig заявилъ о своемъ несогласіи съ нимъ. По справедливому замѣчанію Liebig'а, законы выработанные неорганической химіей должны быть прилагаемы въ органической, безъ натяжекъ и лишь тамъ, гдѣ они дѣйствительно ведутъ къ уясненію фактовъ; но гдѣ законы эти затемняютъ смыслъ явленія, тамъ полезно отдать предпочтеніе новымъ законамъ, выведеннымъ въ области самой органической химіи.

Во время этихъ споровъ, стремленіе къ сохраненію дуализма породило новое понятіе: предположено было, что извѣстныя вещества, одаренныя характеристическими химическими свойствами, преимущественно — вещестнеорганическія, могутъ соединяться съ различными органическими тѣлами, не имѣющими рѣзкаго химическаго характера, что при этомъ, первыя сохраняютъ свои главныя свойства. На примѣръ, было принято, что аммiакъ, соединяясь съ органическими веществами образуетъ щелочи, что сѣрная, щавелевая кислота даютъ, подобнымъ же образомъ, кислоты. Органическія вещества, то дѣйствительно существующія, то ипотетическія, предполагавшіеся соединенными съ аммiакомъ или кислотою и т. п. получили названіе *парныхъ* веществъ (Paarling), а соединенія, разсматриваемыя какъ состоящія изъ такихъ двухъ составныхъ частей, названы были *парными соединеніями* (Gepaarte Verbindungen). Страннѣе всего, что взглядъ этотъ, защищавшійся преимущественно Berzelius'омъ, помирилъ сторонниковъ дуализма съ замѣщеніями, и возможность замѣщенія въ парныхъ тѣлахъ (Paarling) вскорѣ всѣми была допущена.

Парныя соединенія.

54. Между тѣмъ, знакомство съ явленіями замѣщенія и понятія о нихъ расширялись все болѣе и болѣе. Dumas указалъ, что элементы, въ тѣлахъ органическихъ, могутъ быть замѣщаемы не только другими элементами, но и сложными группами, которыя, въ этихъ случаяхъ, могутъ быть сравниваемы съ элементами и, по справедливости, названы сложными радикалами, а Gerhardt изложилъ свой особый взглядъ на подобные случаи замѣщенія. Онъ выразилъ мысль, что, при усложненіи тѣлъ замѣщеніемъ, простые паи замѣщаются, не веществами сложными, способными существовать отдѣльно, а скорѣе — ихъ остатками, — что, при взаимнодѣйствіи двухъ тѣлъ, обыкновенно выдѣляются изъ обоихъ, соединяясь между собою, извѣстныя простыя составныя части, а сложные остатки обоихъ дѣйствующихъ веществъ также соединяются взаимно. Такія реакціи Gerhardt назвалъ замѣщеніемъ остатками (substitution par résidus), а самое воззрѣніе получило названіе *теоріи* или *закона остатковъ* (théorie или loi des résidus). Эти взгляды послужили основаніемъ новыхъ понятій о радикалахъ.

Теорія остатковъ.

Начало понятія о химической частицѣ. Вскорѣ потомъ, Gerhardt и Laurent явились проповѣдниками новыхъ понятій о тѣхъ количествахъ тѣлъ, которыя естественно могутъ быть сравниваемы между собою. Разсматривая соединенія органическія со стороны реакцій (Laurent) и объема въ газообразномъ состояніи (Gerhardt), эти химики пришли къ различію понятій о химической частицѣ, паѣ, эквивалентѣ,—къ законамъ объемности и четности. Основываясь на этихъ законахъ, Laurent и Gerhardt измѣнили формулы множества веществъ, и позднѣйшія изслѣдованія, въ большинствѣ случаевъ, подтвердили эти измѣненія. На томъ же основаніи, Gerhardt предложилъ измѣнить величину паевъ нѣкоторыхъ элементовъ (C=12, вмѣсто C=6; O=16, вмѣсто O=8 и проч.) и ввелъ двуобъемныя формулы, вмѣсто четырехобъемныхъ. Эти новые паи, встрѣтившіе сначала, особенно со стороны Berzelius'a, упорныя противорѣчія, сдѣлались нынѣ господствующими.

Унитарная система или теорія. 55. Спустя нѣсколько времени, эти воззрѣнія породили *унитарную систему* (systeme unitaire), развитую Gerhardt'омъ сначала, въ его извѣстномъ Introduction, и приложенную потомъ вполнѣ въ его классическомъ Traité de chimie organique. Главнѣйшія и существенныя черты новой теоріи, по всей справедливости заслуживающей названіе частичной, заключались въ полномъ, послѣдовательномъ приложеніи ученія о химической частицѣ и новаго понятія (см. § 54) о радикалахъ. То и другое, какъ видно изъ всего предъидущаго, почти вполнѣ удержано и новѣйшими воззрѣніями. Менѣе существеными для этихъ воззрѣній были стремленіе Gerhardt'a понимать всѣ виды реакцій, какъ двойное разложеніе, названное имъ réaction type, и взглядъ Gerhardt'a на значеніе раціональныхъ формулъ.

Унитарная теорія дѣлала приложеніе множества прежнихъ дуалистическихъ взглядовъ прямо невозможнымъ. Выражая, на примѣръ, азотную кислоту, ѣдкое кали и воду частичными формулами NHO_3, KHO и H_2O, она очевидно отрицала, принимавшееся дуалистами, содержаніе воды въ обоихъ первыхъ веществахъ.

Новое понятіе о радикалахъ сдѣлало ненужнымъ существованіе ихъ въ отдѣльномъ видѣ. Радикалы преж-

ней теоріи были вещества, дающія съ другими тѣлами ряды соединеній, подобные ряду соединеній какого нибудь элемента; по новому понятію, радикалы суть такія группы, которыя, встрѣчаясь въ составѣ различныхъ сложныхъ тѣлъ, имѣютъ способность переноситься, извѣстными реакціями, изъ одного тѣла въ другое, и могутъ быть разсматриваемы, при этомъ, какъ замѣщающія извѣстные элементарные паи. Въ новѣйшее время, это понятіе о радикалахъ расширилось еще болѣе, и названіе радикала стало относиться къ каждому (преимущественно углеродистому) остатку какой бы то ни было частицы.

Что касается до воззрѣній Gerhardt'а на двойное разложеніе и на раціональныя формулы, то развитіе новѣйшихъ понятій о предѣльности и химическомъ строеніи показало, что онѣ справедливы лишь до извѣстной степени.

Типическія формулы.

56. Вмѣстѣ съ развитіемъ понятій о замѣщеніи и съ измѣненіемъ понятія о радикалахъ, сдѣлалось возможнымъ разсматривать сложныя вещества, какъ происходящія чрезъ замѣщеніе изъ болѣе простыхъ тѣлъ. Взглядъ этотъ привелъ къ слiянiю химическихъ типовъ Dumas съ измѣненной теоріей радикаловъ. Gerhardt и Williamson начали относить почти всѣ тѣла къ простѣйшимъ неорганическимъ соединеніямъ, какъ типамъ, изъ которыхъ происходятъ болѣе сложныя вещества, чрезъ замѣщеніе элементарныхъ паевъ радикалами.

Воззрѣнія эти, при дальнѣйшей ихъ разработкѣ, привели послѣдователей унитарной теоріи, къ выраженію состава веществъ такъ называемыми типическими формулами, и унитарная теорія, принявъ эти формулы, сдѣлалась извѣстной подъ названіемъ *теоріи типовъ* Gerhardt'а. Для выраженія состава тѣлъ типическими формулами, Gerhardt принялъ за типы четыре тѣла, взятыя въ частичныхъ количествахъ: водородъ, воду, хлороводородъ и амміакъ—

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Развитію новой типической теоріи особенно содѣйствовали открытія Würtz'a и Hofmann'a, относящіяся къ сложнымъ, или замѣщеннымъ амміакамъ. Вещества эти, сходныя съ амміакомъ по свойствамъ, но содержащія углеродъ, могутъ быть разсматриваемы какъ амміакъ, въ которомъ углеродные радикалы стали на мѣсто водорода. Если радикалъ=R, то его сложные амміаки (амины) будутъ:

$$\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\right\}N$$

Изслѣдованія Williamson'a надъ способами образованія эфировъ, поведшія къ принятію для нихъ частичныхъ (удвоенныхъ, въ сравненіи съ прежними) формулъ, и открытіе Gerhardt'омъ ангидридовъ одноосновныхъ кислотъ также много помогли распространенію и утвержденію новыхъ взглядовъ. Необходимо замѣтить однакоже, что понятіе о типахъ, какъ ни тѣсно слилось оно съ унитарной системой, не представляетъ ея неотъемлемой, существенной принадлежности, и не обладаетъ тѣмъ значеніемъ для нея, какое имѣетъ понятіе о химической частицѣ.

Понятія о химической конституціи.

57. Berzelius, его послѣдователи и, вообще, сторонники теоріи сложныхъ радикаловъ, употребляя раціональныя формулы, говорили, что выражаютъ ими *химическую конституцію* веществъ. Формулами своими они желали обозначать присутствіе (предсуществованіе, Praeexistenz) извѣстныхъ сложныхъ веществъ, въ составѣ болѣе сложныхъ тѣлъ (см. § 50), такъ что первыя являлись составными частями вторыхъ. Прежняя формула азотной кислоты NO_5+HO (гдѣ O=8) выражала, что въ этой кислотѣ, водородъ съ частью кислорода находится соединеннымъ, въ видѣ воды—что здѣсь, по выраженію нѣмецкихъ химиковъ, находится Wasser als Solches. Ближайшаго опредѣленія понятія о конституціи не существовало, но дуалисты, принимая атомистическую теорію Higgins'a и Dalton'a, объясняли существованіе опредѣленныхъ пропорцій въ соединеніяхъ тѣмъ, что вѣсъ недѣлимыхъ частицъ (ато-

мовъ) одного элемента, къ вѣсу атомовъ другаго элемента, находится именно въ томъ отношенiи, въ которомъ эти элементы, въ простѣйшемъ случаѣ, соединяются между собою. Такъ какъ атомы естественно могутъ, при соединенiи, только прилагаться одинъ къ другому въ пропорцiяхъ: 1:1, 1:2, 1:3, 2:3, 2:5 и проч., то необходимость опредѣленныхъ пропорцiй соединенiя и закона простыхъ множителей — очевидна. Слѣдуя этому взгляду, принимали, что, напримѣръ, въ водѣ существуетъ опредѣленное отношенiе между атомами водорода и кислорода, и что отношенiе это сохраняется тамъ, гдѣ вода является составною частью другаго тѣла.

Такимъ образомъ, казалось, конституцiя обозначала расположенiе атомовъ. Въ этомъ смыслѣ понималъ конституцiю Gerhardt, сказавшiй въ своемъ Traité: «la constitution moléculaire c'est-à-dire le veritable arrangement des atomes.» Послѣдователи его заговорили, далѣе, о конституцiи въ смыслѣ расположенiя атомовъ *въ пространствѣ*.

58. Развивая унитарную теорiю, Gerhardt выразилъ новый взглядъ на значенiе рацiональныхъ формулъ. Взглядъ этотъ, принятый всѣми послѣдователями Gerhardt'а, принимаемый еще и нынѣ многими, не можетъ быть названъ вполнѣ состоятельнымъ, но, освободивъ въ то время, науку отъ старыхъ укоренившихся предубѣжденiй, онъ помогъ обобщить многое теоретически и на дѣлѣ. Взглядъ унитаристовъ на значенiе рацiональныхъ формулъ.

Понимая значенiе конституцiи такъ, какъ сказано выше, Gerhardt отрицалъ возможность судить о ней по химическимъ свойствамъ веществъ. Онъ высказалъ мнѣнiе, что химическiя явленiя начинаются лишь тогда, когда вещество измѣняется т. е. перестаетъ существовать,— что химическiе признаки даютъ, такимъ образомъ, возможность знать только, какъ онъ выразился, прошедшее и будущее вещества. Въ самомъ дѣлѣ, съ перваго взгляда, кажется естественнымъ, что знакомство съ внутреннимъ состоянiемъ существующаго тѣла скорѣе можетъ быть достигнуто физическими изысканiями, берущими его in statu quo, а не изученiемъ химическихъ превращенiй. Далѣе, Gerhardt указалъ на случаи образованiя одного и того же вещества, различными реакцiями, изъ различ-

ныхъ веществъ, какъ примѣръ того, какъ шатки должны быть заключенія о конституціи, основанныя на способѣ происхожденія тѣла.

Всѣ подобныя соображенія привели Gerhardt'а къ заключенію, что раціональныя формулы могутъ выражать, не расположеніе атомовъ, а только извѣстныя аналогіи веществъ, взаимныя отношенія ихъ, и нѣкоторыя превращенія, къ которымъ тѣла способны. Понимая именно такимъ образомъ смыслъ раціональныхъ формулъ, Gerhardt и послѣдователи его, въ правѣ были думать, что для одного и того же тѣла можно употреблять нѣсколько раціональныхъ формулъ потому, что одною формулою, понимаемою въ этомъ смыслѣ, нельзя выразить всѣ аналогіи извѣстнаго вещества—всѣ его отношенія и превращенія. По этимъ понятіямъ, на примѣръ, для уксусной кислоты, съ одинаковымъ правомъ можно употреблять формулы:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O, \text{ или } \left.\begin{matrix} C(CH_3)O \\ H \end{matrix}\right\} O, \text{ или } \left.\begin{matrix} (C_2H_3)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Первая изъ нихъ выражаетъ большинство реакцій уксусной кислоты—способность замѣщенія въ ней одного пая водорода, и всѣ тѣ реакціи, въ которыхъ участвуетъ радикалъ C_2H_3O; вторая формула, представляя уксусную кислоту, какъ муравейную $\left.\begin{matrix} CHO \\ H \end{matrix}\right\} O$, въ которой H замѣщенъ радикаломъ CH_3 (мэфиломъ), напоминаетъ отношенія уксусной кислоты къ муравейной и тѣ ея разложенія, при которыхъ происходятъ мэфильныя соединенія; третья формула указываетъ на возможность полученія изъ уксусной кислоты производнаго $C_2H_3Cl_3$, въ которомъ является радикалъ C_2H_3 соединеннымъ съ хлоромъ.

Значеніе «химической конституціи» по Kolbe.

59. Противникомъ унитарныхъ воззрѣній, жаркимъ защитникомъ и главнымъ представителемъ прежнихъ идей явился Kolbe; но и онъ принужденъ былъ сдѣлать немало уступокъ—принять многое изъ того, что было, въ унитарной теоріи, дѣйствительнымъ отраженіемъ фактовъ. Нельзя не сознаться, что наука обязана Kolbe со-

храненіемъ тѣхъ старыхъ воззрѣній, которыя, очистившись отъ ипотезъ, явились точками прикосновенія между старымъ, берцеліусовскимъ—и новымъ, только-что наступившимъ, періодомъ теоретической химіи.

Въ своемъ Lehrbuch der Chemie, Kolbe далъ, хотя не вполнѣ ясно выраженное, опредѣленіе понятія «химическая конституція». Онъ разумѣетъ подъ нимъ взаимныя химическія отношенія отдѣльныхъ паевъ (die eigentlichen Angriffspuncte der chemichen Verwandtschaftskräfte), а не расположеніе атомовъ въ пространствѣ.—Считая опредѣленіе конституціи одною изъ главныхъ задачъ химіи, Kolbe, въ то же время, сомнѣвается, чтобы опредѣленіе расположенія атомовъ въ пространствѣ могло когда либо сдѣлаться доступнымъ. Становясь на эту точку зрѣнія, онъ естественно считаетъ невозможнымъ принимать нѣсколько раціональныхъ (выражающихъ конституцію) формулъ для одного тѣла. Очевидно, что подъ именемъ конституціи, Kolbe разумѣетъ то, что названо выше химическимъ строеніемъ, и въ этомъ смыслѣ, нельзя не согласиться съ мнѣніемъ его о раціональныхъ формулахъ: химическое отношеніе между элементарными паями не можетъ быть различно въ одномъ и томъ же тѣлѣ. Это отношеніе (химическое строеніе, конституція) опредѣляетъ химическія свойства тѣла, его превращенія и проч.—Возможность судить, по химическимъ свойствамъ тѣлъ, о конституціи въ этомъ смыслѣ, не отрицалъ и Laurent. Наконецъ, самъ Gerhardt, такъ сказать, невольно допускаетъ ее: на примѣръ, стараясь истолковать соединеніе эфилена C_2H_4 съ хлоромъ, какъ двойное разложеніе, онъ говоритъ, что при взаимнодѣйствіи этихъ веществъ, образуются C_2H_3Cl и HCl, которые и остаются соединенными, а такой взглядъ очевидно предполагаетъ содержаніе (предсуществованіе) сложнаго тѣла—хлороводорода, въ болѣе сложной частицѣ—въ хлористомъ эфиленѣ $C_2H_4Cl_2$. Между тѣмъ, если понимать конституцію, какъ расположеніе атомовъ въ пространствѣ, то не состоятельность изученія химическихъ реакцій, для ея опредѣленія, понятна: на примѣръ, въ составъ того же хлористаго эфилена входитъ два объема хлора и 2 объема эфилена, и при соединеніи образует-

ся 2 объема пара хлористаго эфилена т. е. происходитъ уменьшеніе объема на половину, при чемъ атомы, если они и удержали свое относительное расположеніе, очевидно, должны сблизиться.

Всего страннѣе то, что и послѣ опредѣленія конституціи, которое далъ Kolbe, послѣдователи Gerhardt'а продолжали понимать по прежнему это слово, даже и тогда, когда его употреблялъ Kolbe. Недоразумѣніе это и до сихъ поръ мѣшаетъ сліянію теоретическихъ понятій, въ сущности весьма сходныхъ.

Kolbe старался удержать понятіе о радикалахъ въ его прежнемъ смыслѣ, и сохранить электрохимическіе и дуалистическіе взгляды.—Отрицая типическія воззрѣнія Gerhardt'а, онъ долго отрицалъ многія изъ частичныхъ формулъ, и даже нынѣ не принялъ ихъ вполнѣ. Замѣщенія, какъ фактъ, не могли быть не приняты Kolbe; воззрѣнія на нихъ основывающіяся были даже развиваемы имъ подъ часъ, быть можетъ, съ недостаточной осмотрительностью.

Многоосновность.

60. Между тѣмъ, какъ теоретическіе взгляды смѣнялись одинъ другимъ, совершенствуясь и расширяясь, развивалось болѣе и болѣе понятіе о многоосновности.

Еще во времена Berzelius'а извѣстны были кислоты, которыхъ формула, содержа нѣкоторыя составныя части въ нечетномъ числѣ паевъ, не могла дѣлиться; а между тѣмъ, эти кислоты, взятыя въ количествѣ, выраженномъ формулою, требовали болѣе одного пая щелочи для полнаго насыщенія; Berzelius обозначилъ ихъ названіемъ *многоосновныхъ*. Позже, Liebig развилъ понятіе объ этихъ кислотахъ въ такъ называемую теорію многоосновныхъ кислотъ, и принялъ за многоосновныя, даже нѣкоторыя изъ такихъ кислотъ, формула которыхъ могла подвергнуться дѣленію. Соображенія, руководившія Liebig'а въ его заключеніяхъ, не были формулированы имъ съ достаточной опредѣленностью, въ видѣ общаго правила, и это заставило Laurent'а сказать, (въ Méthode de chimie), что основность кислоты опредѣляется авторитетомъ того химика, которому принадлежитъ мнѣніе о ней. Gerhardt первый указалъ на признаки, всегда могущіе служить основаніемъ для сужденія объ основ-

пости кислотъ, и Laurent принялъ его взгляды. Само собою разумѣется, что воззрѣнія эти развивались въ связи съ постепеннымъ уясненіемъ понятія о частицѣ, и что, собственно говоря, опредѣленіе основности сводится на опредѣленіе величины частицы.

Удвоенные, утроенные типы.

Выражая одноосновныя кислоты, какъ производныя отъ типа воды $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, на примѣръ, азотную кислоту—формулой $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, уксусную кислоту—формулой $\left.\begin{matrix}C_2H_4O\\H\end{matrix}\right\}O$, Gerhardt и его послѣдователи принуждены были для двуосновныхъ кислотъ принимать удвоенный типъ. Вмѣстѣ съ этимъ обозначеніемъ, естественно развилось и понятіе о существованіи такихъ радикаловъ, которые замѣщаютъ болѣе одного пая водорода (эквивалентны 2-мъ или болѣе паямъ H), и которые Gerhardt назвалъ двуатомными, трехатомными. На примѣръ, сѣрная кислота, обыкновенная фосфорная кислота, получили формулы:

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2,\qquad \left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3,$$

отнесенныя къ типамъ:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ и } \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Эквиваленты Laurent'a и Gerhardt'a.

61. Разсматривая металлическіе окислы, требующіе болѣе одного пая одноосновной кислоты, для образованія соли, Laurent и Gerhardt предложили сначала принимать разные эквиваленты для одного и того же метал-ла,—брать постоянно количество его, эквивалентное одному паю H. Они пришли, такимъ образомъ, къ обозначенію, на примѣръ, солей закиси желѣза формулой $\left.\begin{matrix}Fe\\R\end{matrix}\right\}O$, а солей окиси формулой $\left.\begin{matrix}fe\\R\end{matrix}\right\}O$, гдѣ R представляетъ радикалъ одноосновной кислоты, а $fe = {}^2/_3Fe$. Въ самомъ дѣлѣ, въ соляхъ окиси, требующей для насыщенія 3-хъ паевъ одноосновной кислоты, Fe_2 эквиваленты 3-мъ паямъ H, а въ соляхъ закиси, Fe эквивалентенъ 1-му паю H. Желѣзо въ соляхъ закиси обозначено было наз-

ваніемъ ferrosum, а желѣзо съ эквивалентомъ, одною третью меньшимъ, въ соляхъ окиси—названіемъ ferricum. Точно также различили manganosum и manganicum, curprosum и cupricum и пр. Очевидно, что здѣсь разсматривались только эквивалентныя количества, а понятіе о частицѣ оставалось въ сторонѣ. Мы знаемъ нынѣ, что формула $\left.\begin{matrix}fe\\R\end{matrix}\right\}O$ солей окиси желѣза выражаетъ не частичное, а меньшее количество вещества, но данныя, и теперь еще не вполнѣ достаточныя для сужденія о величинѣ частицы въ подобныхъ случаяхъ, въ то время еще не существовали.

Многоатомность.

62. Вскорѣ однакоже, понятіе о значеніи многоосновныхъ кислотъ и многокислотныхъ оснований—такихъ, которыхъ частицы требуютъ болѣе одного пая одноосновной кислоты для насыщенія—выяснилось и расширилось. Замѣчено было, что есть много веществъ, которыхъ частицы требуютъ, для извѣстныхъ двойныхъ разложеній, болѣе одной частицы другихъ тѣлъ. Такъ, на примѣръ, частица глицерина, представляющаго, по химическому характеру, аналогъ виннаго алкоголя, можетъ подвергаться двойнымъ разложеніямъ, въ которыхъ участвуютъ три частицы одноосновныхъ кислотъ, между тѣмъ какъ винный алкоголь, въ соотвѣтствующихъ случаяхъ, реагируетъ только съ одной частицей одноосновной кислоты. Вмѣстѣ съ тѣмъ, начали вообще отличать частицы, требующія для реакціи болѣе одной частицы другихъ веществъ, и обозначая это свойство общимъ названіемъ *многоатомности*, оставили терминъ *многоосновность* для однѣхъ кислотъ,—для обозначенія наибольшаго количества паевъ металла, входящаго въ составъ соли. Факты, добытые классическими изслѣдованіями Würtz'a, Berthelot надъ многоатомными алкоголями, легли въ основаніе этихъ новыхъ воззрѣній.

Смѣшанные типы.

63. Между тѣмъ, для выраженія состава массы новооткрытыхъ веществъ, продолжали употреблять типическія формулы, и такимъ образомъ пришли невольно къ такъ называемымъ смѣшаннымъ типамъ, въ которыхъ утратились ясность и простота, составлявшія одно изъ главныхъ достоинствъ типическихъ формулъ. Для сѣрной

кислоты $\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ извѣстно, на примѣръ, производное — хлористый сульфурилъ SO_2Cl_2. Вещество это можетъ быть выражено формулой, произведенной отъ типа $\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$, но существуетъ еще производное $SHClO_3$, стоящее между сѣрной кислотой и хлористымъ сульфуриломъ, представляющее сѣрную кислоту, гдѣ не оба водяныхъ остатка, какъ въ хлористомъ сульфурилѣ, а одинъ только замѣщенъ паемъ хлора:

сѣрная кислота,	промежуточное тѣло,	хлористый сульфурилъ,
$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2Cl\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$

Чтобы удержать типическое воззрѣніе пришлось, для промежуточнаго вещества, взять смѣшанный типъ, и принять, что двуатомный радикалъ сульфурилъ $(SO_2)''$ замѣщаетъ, въ этомъ типѣ, два пая водорода. Нѣкоторые химики, для случаевъ, гдѣ Cl является замѣщающимъ водяной остатокъ (HO), предложили формулы такого вида:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O\\Cl\end{matrix} \quad \text{или} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O,\\\underbrace{}\\Cl\end{matrix}$$

По мѣрѣ того, какъ размножалось число многоатомныхъ производныхъ, приходилось, слѣдуя такому принципу, принимать новые разнообразные и многочисленные смѣшанные типы. Этотъ взглядъ, предложенный Williamson'омъ и Odling'омъ, и проводимый Kekulé въ его Lehrbuch, остался мало распространеннымъ.

64. Необходимость смѣшанныхъ типовъ, къ которымъ невольно пришли послѣдователи Gerhardt'a, уже служила доказательствомъ недостаточности типическихъ воззрѣній. Недостаточность эта обозначалась все ярче и ярче, по мѣрѣ умноженія фактовъ, относящихя къ многоатомнымъ веществамъ. Скоро замѣчено было, что веще-

Механическіе или углеродистые типы.

ства, причислявшіяся по Gerhardt'у къ различнымъ типамъ, обладающія различнымъ химическимъ характеромъ, но содержащія одинаковое количество извѣстной составной части, (на примѣръ—члены одного и того же генетическаго ряда) весьма удобно группируются около какого либо простѣйшаго соединенія этой именно составной части, принятого за типъ. Это былъ возвратъ къ механическимъ типамъ Dumas, остававшимся до этого времени полузабытыми.

Для органическихъ соединеній, въ которыхъ уголь представляетъ наиболѣе существенную составную часть, типомъ послужили углеводороды, какъ простѣйшія изъ органическихъ соединеній, и потому типы эти назывались иногда углеродистыми. Слѣдуя типамъ Gerhardt'a, на примѣръ, винный алкоголь, хлористый эфилъ и хлористый эфиленъ писали:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O, \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}, \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\},$$

и производили ихъ отъ типовъ:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O, \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}, \qquad \left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}.$$

Съ точки зрѣнія углеродистыхъ типовъ, всѣ эти три тѣла разсматривались, какъ происшедшія отъ углеводорода C_2H_6 и получали формулы:

$$C_2H_5(HO)', \ C_2H_5Cl, \ C_2H_4Cl_2.$$

Угольная кислота и окись углерода, какъ типы, по Kolbe.

Въ то же время, углеводородъ C_2H_6 можетъ быть самъ разсматриваемъ какъ $CH_3(CH_3)$ т. е. какъ происшедшій чрезъ замѣщеніе пая водорода въ болотномъ газѣ CH_4 радикаломъ мэфиломъ CH_3. Далѣе, болотный газъ можетъ быть сравненъ съ углекислотой, если дать ей формулу CO_4, принимая O=8. Такимъ образомъ, большинство органическихъ веществъ можетъ быть разсматриваемо какъ соединенія, происшедшія чрезъ замѣщеніе кислорода въ угольной кислотѣ, или (если онѣ непредѣльны) въ окиси углерода CO_2, принимая также O=8. Такой взглядъ вскорѣ развитъ былъ Kolbe, от-

личающимъ, въ угольной кислотѣ, половину кислорода подъ названіемъ экстра-радикальнаго, и дающимъ ей согласно тому формулу $(C_2O_2)O_2$ (гдѣ C=6 и O=8). Истинная величина кислороднаго пая, съ его двуатомностью, при этомъ была упущена изъ виду, что повело въ послѣдствіи къ ошибочнымъ выводамъ.

65. Далѣе, изслѣдованія показали, что между составомъ радикаловъ и ихъ атомностью—способностью замѣщать, при двойныхъ разложеніяхъ, опредѣленное число паевъ водорода—существуетъ извѣстная связь, что атомность радикала увеличивается, по мѣрѣ выдѣленія изъ него водорода или другихъ составныхъ частей; на примѣръ:

C_2H_5 и C_2H_3O—одноатомны
C_2H_4 и C_2H_2O—двуатомны
C_2H_3—трехатоменъ и т. д.

Переходъ отсюда къ новѣйшимъ воззрѣніямъ былъ легокъ, и въ самомъ дѣлѣ, выводы объ атомности элементовъ, о зависимости отъ нея атомности остатковъ, о способности паевъ углерода соединяться между собою, съ потерею части ихъ атомности, не заставили долго ждать себя: Kekulé и Couper первые выразили ясно эти мысли.

Ученіе о предѣлахъ.

Вмѣстѣ и рядомъ съ уясненіемъ атомности элементовъ, развивалось понятіе о предѣльности, выступавшее все рельефнѣе, по мѣрѣ накопленія новыхъ фактовъ. Увлекаясь идеей двойнаго разложенія, на которой типы по преимуществу основывались, Gerhardt считалъ этотъ видъ реакцій почти единственнымъ и общимъ способомъ превращенія всѣхъ веществъ и во всѣхъ случаяхъ; вмѣстѣ съ тѣмъ, существованіе частицъ, способныхъ къ прямому соединенію—настоящихъ радикаловъ въ смыслѣ дуалистическомъ, оставалось почти не замѣченнымъ. Но теперь, факты прямаго соединенія начали размножаться, и обратили на себя общее вниманіе. Ближайшее разсматриваніе состава частицъ способныхъ соединяться, и сравненіе его съ составомъ частицъ не способныхъ къ соединенію, повели къ общимъ выводамъ, выразившимся,

при помощи понятія объ атомности, въ ученіи о предѣлахъ, изложенномъ выше. Въ развитіи его принимали весьма многіе химики, между которыми можно указать, на примѣръ, на Менделѣева и Cahours'a.

Недостаточность углеродистыхъ типовъ и типическихъ воззрѣній вообще.

66. Въ то же время, не трудно было замѣтить и то, что углеродистые типы на столько же недостаточны, какъ и типы Gerhardt'a. Въ самомъ дѣлѣ, въ извѣстныхъ случаяхъ, углеродистые типы также приходится удвоять, утроять подобно прежнимъ, и ясность выраженія отъ этаго терпитъ. Напримѣръ: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ и $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, по Gerhardt'y, оба представляютъ типъ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, а углеродистый типъ C_2H_6 приходится удвоить для выраженія состава втораго вещества. Въ типѣ $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ могутъ одинъ, два и всѣ три пая водорода быть замѣщены группой C_2H_5;каждое изъ этихъ производныхъ естественно можетъ быть отнесено къ типу $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, но первое производное можетъ быть причислено также къ типу углеводорода C_2H_6, и написано $C_2H_5(NH_2)'$; если же къ типу того же углеводорода причислить соединенія, гдѣ въ амміакъ, дважды или трижды вошелъ радикалъ C_2H_5 на мѣсто водорода, то пришлось бы типъ C_2H_6 удвоить и утроить. Но въ то же время, существуютъ, на примѣръ, производныя $C_2H_4(NH_2)'_2$, $C_2H_4(HO)'_2$ и промежуточное производное $C_2H_4(NH_2)'(HO)'$, которыя удобно производятся отъ углеродистаго типа C_2H_6, а при сведеніи ихъ къ типамъ Gerhardt'a требуютъ удвоенныхъ типовъ $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ и смѣшаннаго типа $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$ такъ, что опять теряется простота и ясность выраженія. Далѣе существуетъ, на примѣръ, случай, гдѣ въ водѣ, одинъ пай водорода замѣщается радикаломъ C_2H_5, а другой пай водорода—радикаломъ C_5H_{11} такъ, что получается тѣло

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$. Спрашивается: къ типу какого углеводорода — C_2H_6 или C_5H_{12} причислить это тѣло? Между тѣмъ ясно, что оба углерода, съ одинаковымъ правомъ, могутъ быть приняты за типъ. Недостаточность всѣхъ типическихъ воззрѣній сдѣлалась такимъ образомъ очевидна, и, при помощи уже ясно выраженнаго понятія объ атомности элементовъ, оставалось сдѣлать одинъ шагъ, чтобы перевести понятіе о типахъ на болѣе широкое понятіе объ усложненіи частицъ, производимомъ многоатомными элементами вообще. Логическая необходимость повела отсюда, какъ показано было выше, къ понятію о способѣ химической связи между элементарными паями въ сложныхъ частицахъ,—къ химическому строенію. Вмѣстѣ съ тѣмъ, стало ясно, что истинный смыслъ и главная заслуга типовъ Gerhardt'а, заключается въ выраженіи ими усложненія частицы, производимаго дву—и трехатомными паями,— что принятіе смѣшанныхъ типовъ, какъ отвлеченныхъ и сложныхъ формулъ, которыя сами по себѣ, безъ сравненія съ производными отъ нихъ тѣлами, ничего существеннаго не выражаютъ и не уясняютъ,—вызвано было скорѣе привычкой къ типическимъ формуламъ, чѣмъ дѣйствительной потребностью науки.

67. Обобщенія, изложенныя въ предыдущемъ отдѣлѣ, проглядываютъ, болѣе или менѣе, почти во всѣхъ воззрѣніяхъ, высказываемыхъ различными учеными въ новѣйшее время. Однако, онѣ еще не приняты вполнѣ, и, до сихъ поръ, не были проводимы съ достаточной послѣдовательностію. Два различные рода новѣйшихъ воззрѣній, или лучше сказать—воззрѣнія, которыя считаются различными ихъ авторами, но въ сущности расходятся преимущественно по способу выраженія, изложены въ учебникахъ Kolbe и Kekulé.—

Современное состояніе теоретическихъ воззрѣній въ химіи.

Первый, слѣдуя воззрѣніямъ Gerhardt'а, развивая ихъ и добавляя новыми понятіями объ атомности элементовъ и проч., дошелъ, вслѣдствіе желанія сохранить типическіе взгляды, до смѣшанныхъ типовъ, которыхъ недостаточность и безполезность едва ли требуютъ доказательствъ послѣ всего того, что сказано выше. Стараясь удержать понятіе о раціональныхъ формулахъ, какъ формулахъ

превращеній (а не конституціи или химическаго строенія), Kekulé считаетъ возможными различныя раціональныя формулы для одного и того же тѣла. Принимая конституцію въ смыслѣ расположенія атомовъ въ пространствѣ, онъ думаетъ даже, что выраженіе ея формулами, располагающимися на плоскости бумаги невозможно. Между тѣмъ, не трудно понять, что еслибъ было доказано, что расположеніе атомовъ въ пространствѣ условливаетъ ихъ взаимную химическую зависимость, и если бы опредѣленіе этого расположенія было доступно, то нашлись бы формулы для его выраженія, какъ находятся онѣ въ математикѣ, для опредѣленія положенія точки въ пространствѣ.

Въ то же время, введя разъ понятіе объ атомности элементарныхъ паевъ и зависимости отъ нея атомности сложныхъ группъ, Kekulé не могъ не допустить, что раціональныя формулы часто выражаютъ, не однѣ реакціи, къ которымъ тѣло способно, а нѣчто большее. Въ самомъ дѣлѣ, то тутъ, то тамъ, въ сочиненіи Kekulé, довольно ясно, хотя отрывочно, выражается понятіе о химической зависимости между отдѣльными паями въ частицѣ (о конституціи въ смыслѣ Kolbe,—о химическомъ строеніи)—понятіе прямо противорѣчащее употребленію нѣсколькихъ формулъ для одного и того же вещества. Вмѣстѣ съ тѣмъ, Kekulé остается не всегда послѣдовательнымъ понятію объ атомности элементарныхъ паевъ, и между раціональными формулами, которыя даетъ онъ различнымъ тѣламъ, встрѣчаются иногда изображающія ихъ въ видѣ соединенія двухъ предѣльныхъ частицъ.

68. Kolbe, съ своей стороны, употребляетъ формулы въ смыслѣ конституціи (химическаго строенія). Онъ былъ поборникомъ прежнихъ понятій—ожесточеннымъ противникомъ унитарной теоріи и типическихъ воззрѣній вообще, но факты дали и ему почувствовать свою власть: многія изъ частичныхъ формулъ (эфировъ, ангидридовъ одноосновныхъ кислотъ и проч.), которыя Kolbe долго отвергалъ, были имъ приняты, и онъ самъ выразилъ особый типическій взглядъ на органическія вещества (см. § 64),—взглядъ недалеко отстоящій отъ механиче-

скихъ типовъ Dumas, которые Kolbe считалъ прежде игрою въ формулы, едва ли заслуживающею мѣста въ учебникѣ. Атомность элементовъ, которая собственно и составляетъ дѣйствительный смыслъ механическихъ типовъ, зависимость отъ нея атомности радикаловъ и понятіе о предѣльности также вошли въ кругъ теоретическихъ воззрѣній Kolbe, и не смотря на то, онъ остался вѣренъ прежнимъ паямъ угля, кислорода (C=6, O=8) и проч. и прежней формулѣ воды (HO=9). Kolbe признаетъ, что углеродъ входитъ въ составъ органическихъ веществъ, по меньшей мѣрѣ, въ числѣ двухъ паевъ,—называетъ C_2=12 карбониломъ, но не уступаетъ требованіямъ послѣдовательности, когда дѣло касается кислорода и его аналоговъ. Онъ предполагаетъ присутствіе воды (HO=9) въ составѣ всѣхъ тѣлъ, содержащихъ (по принятому въ предыдущемъ взгляду) водяной остатокъ, и принимая O=8, въ тоже время, вопреки понятію объ атомности, лишаетъ себя возможности объяснить—какою химическою связью эта вода удерживается въ частицахъ, чѣмъ соединены два радикала въ эфирахъ и проч. Уксусная кислота будетъ, на примѣръ, по Kolbe $HO.C_2H_3(C_2O_2)O$. — Далѣе, это ведетъ Kolbe къ ложному взгляду на водяной остатокъ (по Kolbe—радикалъ *оксилъ*), какъ на перекись водорода или ея изомеръ. Правда, принявъ O=16, Kolbe лишился бы возможности производить тѣла отъ окиси углерода и углекислоты (см. § 64) какъ типовъ, но ясно, что въ формулахъ, которыя онъ даетъ этимъ веществамъ (C_2O_2 =28, C_2O_4=44), паи кислорода (O=8) являются только представителями единицъ сродства, и формулы CH_2 (ипотическій мэфиленъ) и CH_4 (болотный газъ), или знаки C'', C^{IV}, были бы также вполнѣ достаточны, для отнесенія къ нимъ, какъ типамъ, различныхъ сложныхъ веществъ.

Принявъ сначала замѣщеніе какъ фактъ—по необходимости, Kolbe нынѣ самъ развиваетъ этотъ взглядъ, и увлекаясь, такъ сказать, наружностью формулъ, оставляетъ иногда на второмъ планѣ конституцію (химическое строеніе), понятіе о которой служитъ исходной точкой его воззрѣній. Выводы, къ которымъ приводили Kolbe формулы замѣщенія, не всегда подтверждались опытами.—Для того, чтобы взгляды Kekulé и Kolbe сли-

лись въ одинъ, недостаетъ почти только того, чтобы первый съ большей рѣшительностью проводилъ принципъ химическаго строенія, и чтобы второй принялъ дѣйствительный пай кислорода O=16. Опредѣленнѣе, послѣдовательнѣе другихъ и вполнѣ отчетливо, проводитъ принципъ химическаго строенія Erlenmeyer, въ своихъ отдѣльныхъ статьяхъ, касающихся различныхъ вопросовъ интересныхъ въ теоретическомъ отношеніи.

69. Ко всему сказанному остается прибавить, что-если нѣкоторые изъ остальныхъ химиковъ и выражали вкратцѣ свои воззрѣнія, то всѣ онѣ болѣе или менѣе приближались къ принятымъ въ этомъ сочиненіи. На примѣръ, изъ числа авторитетовъ науки, Würtz, по поводу своихъ изслѣдованій надъ углеводородами, указываетъ на возможность объяснить ихъ изомерію соображеніями, подобными изложеннымъ въ § 46-мъ. Другіе ученые, также по поводу изслѣдованій ими произведенныхъ, излагали воззрѣнія, въ которыхъ ясно отражались тѣ же понятія о химическомъ строеніи, но понятія эти формулировались ими какъ-то нерѣшительно и неопредѣленно. Такъ, напримѣръ, Heintz, встрѣчаясь съ радикалами, заключающими водяной остатокъ и т. п., изображаетъ ихъ формулами типическими, и называетъ *типическими* радикалами; Wislicenus, вмѣсто того, чтобы положительно говорить о нахожденіи въ частицѣ окисленнаго водорода (водянаго остатка) и о кислотномъ характерѣ, который водородъ принимаетъ, когда кислородъ, съ нимъ соединенный, соединяется другой единицей своего сродства съ группой CO (см. § 45), говоритъ объ *отрицательномъ* значеніи сродства группы CO (negative Aequivalenzwerth), объ удовлетвореніи этаго сродства въ *смыслѣ воднаго типа* (im Sinne des Wassertypus) т. е.—водянымъ остаткомъ. Наконецъ, есть химики, какъ напр. Berthelot, которые почти вовсе отвергаютъ теоретическіе взгляды, и употребляютъ преимущественно эмпирическія формулы.

Изъ сказаннаго въ первомъ отдѣлѣ видно, что химическій характеръ каждаго пая, находящагося въ сложной частицѣ, и отношенія его къ реагентамъ, въ значительной степени, условливается натурой и распредѣленіемъ другихъ паевъ,

помѣщенныхъ въ той же частицѣ, или, что все равно, составомъ и химическомъ строеніемъ сложнаго вещества. Вмѣстѣ съ тѣмъ, очевидно, химическій характеръ самаго вещества, такъ сказать, слагается изъ химическихъ содержаній его элементарныхъ составныхъ частей.— Попытка—охарактеризовать, до нѣкоторой степени, эти отношенія въ ихъ взаимной зависимости—предлагается въ концѣ этого сочиненія.—

КЛАССИФИКАЦІЯ ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Зависимость классификацій отъ теоретическихъ воззрѣній. Прежнія классификаціи.

70. Размѣщеніе веществъ въ различные отдѣлы и группы, также какъ и выводъ общихъ понятій, теоретическихъ воззрѣній, предполагаетъ предварительное знакомство со свойствами, достаточное для того, чтобы судить о большемъ или меньшемъ сходствѣ тѣлъ между собою. Естественно по этому, что развитіе теорій въ химіи и постепенное усовершенствованіе химическихъ классификацій шли рука объ руку.

Покамѣстъ знакомство съ органическими веществами было поверхностно, и касалось преимуществено внѣшнихъ свойствъ, между тѣмъ какъ ихъ превращенія и взаимныя отношенія оставались почти не извѣстными, классификаціи органическихъ соединеній не могли быть естественными, съ химической точки зрѣнія. Вещества группировали тогда по мѣстонахожденію ихъ въ природѣ, по цвѣту, консистенціи и т. п., дѣлили ихъ на летучія масла, смолы, красильныя вещества и проч.—Болѣе близкое, но все еще не полное знакомство съ химическими свойствами извѣстной части органическихъ соединеній заставило отличать кислоты, алкалоиды, среднія (индиферентныя) тѣла, и дѣлить первыя на летучія и не летучія, вторыя—на безкислородныя и содержащія кислородъ, третьи—на азотистыя и безазотныя и т. д. Появленіе теоретическихъ воззрѣній позволило—относительно тѣхъ веществъ, по крайней мѣрѣ, къ которымъ эти воззрѣнія прилагались—перейти къ системамъ болѣе научнымъ. Каждая теорія вносила въ классификацію свой оттѣнокъ: послѣдователи эфиринной теоріи (см. § 51) сближали винный алкоголь и его производныя, какъ соединенія одного и того же тѣла — эфирина, съ разными веществами; послѣдователи теоріи сложныхъ радикаловъ ставили вмѣстѣ тѣла, въ которыхъ принимали одинъ и тотъ же сложный радикалъ; теорія ядеръ (см. § 52) по-

служила Laurent'у основаніемъ довольно полной классификаціи, которая принята Gmelin'омъ въ его сочиненіи (Handbuch der Chemie), отличающемся полнотою. —

Развитіе понятія о химической частицѣ,—о тѣхъ количествахъ, въ которыхъ вещества соотвѣтствуютъ, въ химическомъ отношеніи, одно другому, и естественно могутъ быть сравниваемы,—доставило наукѣ болѣе твердыя основанія, для сужденія о сходствѣ веществъ, а гомологія, впервые указанная Schiel'емъ, привела къ такъ называемой рядовой классификаціи, которой начала положены были Gerhardt'омъ, и которая вполнѣ разработана имъ въ знаменитомъ Traité de chimie organique.

71. Считая физическія свойства и химическій характеръ (кислотность, щелочность, индиферентность) признаками второстепенными въ отношеніи классификаціи, Gerhardt принялъ за ея основаніе метаморфозы веществъ. Онъ сгруппировалъ вмѣстѣ тѣла близкія по способу образованія, происходящія одно отъ другаго, и составилъ изъ нихъ ряды гетерологичные или генетическіе (см. § 40). За генетическимъ рядомъ веществъ съ наименьшимъ количествомъ угля, онъ помѣщаетъ другіе генетическіе ряды, заключающіе тѣла, содержащія все болѣе и болѣе углерода и гомологичныя (см, § 40) съ тѣлами низшихъ рядовъ. Такимъ образомъ, генетическіе ряды располагаются, такъ сказать, въ общій гомологичный рядъ. За рядами предѣльныхъ веществъ, Gerhardt описываетъ, въ томъ же порядкѣ, тѣла непредѣльныя, изологичныя съ первыми. Каждый генетическій рядъ подраздѣляется, въ классификаціи Gerhardt'a, на группы, образуемыя веществами, въ которыхъ можетъ быть принятъ одинъ и тотъ же радикалъ, и ихъ ближайшими производными, на примѣръ— тѣлами, которыя представляютъ продукты замѣщенія водорода въ радикалѣ хлоромъ и бромомъ.— Наконецъ, тѣла каждой группы разсматриваются по порядку, какъ производныя четырехъ типовъ, принятыхъ Gerhardt'омъ (см. § 56). —

Такое расположеніе веществъ, по рядамъ гомологичнымъ, генетическимъ и изологичнымъ, дѣйствительно опирается на факты, — на отношенія веществъ по составу, которому соотвѣтствуютъ опредѣленныя отношенія хи-

мическихъ свойствъ, но оно можетъ строго прилагаться лишъ къ тѣламъ, въ частицѣ которыхъ всѣ паи углерода непосредственно соединены между собою; да и здѣсь даже, является произволъ относительно помѣщенія тѣла въ томъ или другомъ мѣстѣ генетическаго ряда. Въ самомъ дѣлѣ, располагая тѣла въ рядъ гомологичный или въ рядъ изологичный, естественно начинать—въ первомъ случаѣ, съ простѣйшихъ членовъ, во второмъ—съ предѣльныхъ тѣлъ, какъ представляющихъ наименѣе сложныя химическія явленія, а за тѣмъ далѣе, уже самая правильность измѣненія состава веществъ опредѣляетъ мѣсто каждаго члена въ такихъ рядахъ. Въ рядѣ генетическомъ, напротивъ, составъ членовъ можетъ быть разнообразенъ на столько же, какъ и ихъ химическія отношенія.—Такимъ образомъ, отъ личнаго взгляда классификатора зависитъ сближеніе однихъ—и раздѣленіе другихъ членовъ генетическаго ряда, и во всякомъ случаѣ приходится призвать на помощь, для этой послѣдней группировки, какой либо новый принципъ, не зависящій отъ понятія о гомологіи и гетерологіи.
На примѣръ,

хлористый эфилъ,	хлористый эфиленъ,	винный алкоголь,	эфилгликолъ
C_2H_5Cl	$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_5(HO)$	$C_2H_4(HO)_2$

всѣ принадлежатъ къ одному генетическому ряду, и легко могутъ быть превращаемы одинъ въ другой; изъ нихъ два первые сходны между собою, по содержанію хлора, два послѣдніе—по содержанію водянаго остатка HO, и, въ то же время, по содержанію углеводороднаго радикала C_2H_5, хлористый эфилъ приближается къ винному алкоголю, а хлористый эфиленъ, по своему радикалу C_2H_4, становится рядомъ съ эфилгликоломъ. За основаніе группировки здѣсь можно принять какъ ту, такъ и другую черту сходства: первая требуетъ сближенія обоихъ хлористыхъ производныхъ, съ одной стороны, и обоихъ гидратныхъ тѣлъ (содержащихъ HO) съ другой—, вторая, напротивъ, заставляетъ ставить хлористый эфилъ вмѣстѣ съ виннымъ алкоголемъ, а хлористый эфиленъ вмѣстѣ съ эфилгликоломъ. Если прибавить къ этому, что

на примѣръ, въ хлористомъ эфиленѣ $C_2H_4Cl_2$, при однѣхъ превращеніяхъ, радикаломъ является $(C_2H_4)''$, а при другихъ—группа $(C_2H_4Cl)'$ отвѣчающая эфилу $(C_2H_5)'$, и что вообще (см. § 31) понятіе о содержаніи въ веществѣ извѣстнаго радикала лишено опредѣленнаго, неизмѣннаго значенія, то становится ясно, что основанія, принятыя Gerhardt'омъ, не могутъ считаться вполнѣ удовлетворительными для дѣленія генетическихъ рядовъ на группы. Недостаточность типовъ, служившихъ Gerhardt'у для подраздѣленія группъ, указана выше (§ 66).

72. Что касается до тѣлъ, въ которыхъ радикалы, заключающіе непосредственно соединенные между собою углеродные паи, связаны многоатомными паями другихъ элементовъ, то подобныя вещества могутъ быть причисляемы, съ одинаковымъ правомъ, къ различнымъ гомологичнымъ, генетическимъ и изологичнымъ рядамъ. — На примѣръ, алкогольные радикалы $(C_2H_5)'$, $(C_3H_7)'$, $(C_4H_9)'$, представляющіе остатки предѣльныхъ частищъ, и радикалы $(C_3H_5)'$, $(C_7H_8)'$—остатки частицъ непредѣльныхъ, могущіе дѣйствовать одной единицей сродства (являться одноатомными), дадутъ съ паемъ кислорода O'' слѣдующія соединенія (эфиры):

1.	2.	3.
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$,	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$,	$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$
4.	5.	6.
$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O$,	$\left.\begin{matrix}C_7H_8\\C_7H_8\end{matrix}\right\}O$,	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$
7.	8.	9.
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$,	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$,	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_7H_8\end{matrix}\right\}O$ и проч.

Изъ нихъ, вещества 1, 2 и 3 хотя и заключаютъ гомологичные радикалы, но по эмпирическимъ формуламъ $C_4H_{10}O$, $C_6H_{14}O$, $C_8H_{18}O$, будутъ отличаться на $C_2H_4 = 2(CH_2)$, и кажутся членами гомологичнаго ряда, не непосредственно стоящими одинъ за другимъ. По этимъ

формуламъ, ихъ можно счесть принадлежащими къ генетическимъ рядамъ тѣлъ, содержащихъ углеродныя группы C_4,C_6,C_8, между тѣмъ какъ они только метамерны съ алкоголями этихъ рядовъ:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O = C_4H_9(HO) = C_4H_{10}O$$

$$\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\} O = C_6H_{13}(HO) = C_6H_{14}O$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}\right\} O = C_8H_{17}(HO) = C_8H_{18}O$$

На самомъ же дѣлѣ, по происхожденію, эфиры 1, 2 и 3 принадлежатъ къ генетическимъ рядамъ 2-му, 3-му и 4-му. Почти тоже можно сказать и о веществахъ 4 и 5.— Но если принять за основаніе причисленія къ тому или другому ряду и дѣйствительное происхожденіе веществъ— составъ радикаловъ, то и тогда эфиръ 6 можетъ быть поставленъ, какъ въ 2-й такъ и въ 3-й генетическій рядъ, эфиръ 7— во 2-й и 4-й, эфиръ 9—во 2-й и 7-й генетическіе ряды. Въ тоже время, эфиръ 8 имѣетъ одинаковое право на причисленіе къ ряду тѣлъ предѣльныхъ (по радикалу C_3H_7) или къ ряду, изологичному съ первымъ, тѣлъ непредѣльныхъ (по радикалу C_3H_5); эфиръ 9 можетъ быть одинаково отнесенъ къ производнымъ эфильнымъ, заключающимъ радикалъ $(C_2H_5)'$ (эфилъ) или къ производнымъ бензойнымъ, содержащимъ $(C_7H_8)'$ (бензилъ).—

Ясно, что для азота, способнаго связывать въ частицѣ три радикала и даже болѣе, сложность упомянутыхъ отношеній весьма значительно увеличится, и если принципы гомологіи и изологіи будутъ приняты за единственныя основанія классификаціи, то представится обширное поле личному взгляду классификатора.

Въ этомъ отношеніи дѣйствительно можетъ быть сдѣланъ упрекъ классификаціи, предложенной Gerhardt'омъ: тѣла заключающія нѣсколько радикаловъ, соединенныхъ посредственно, помѣщаясь въ ней близь производныхъ одного ихъ этихъ радикаловъ, часто, по необходимости,

ставятся далеко отъ другихъ веществъ, по происхожденію на столько же къ нимъ близкихъ.

73. Послѣдователи Gerhardt'a (Limpricht, Kekulé), описывая органическія вещества, предпочли ставить вмѣстѣ члены каждаго гомологичнаго ряда. Такое сближеніе оправдываетея химической аналогіей гомологовъ, но, принявъ его, пришлось располагать гомологичные ряды одинъ за другимъ и составить изъ нихъ, такъ сказать, общій генетическій рядъ. Размѣщеніе гомологичныхъ рядовъ въ такомъ генетическомъ ряду, основывается у Limpricht'a, а еще болѣе у Kekulé, на атомности радикаловъ, заключающихся въ составѣ тѣлъ. За гомологичными рядами веществъ предѣльныхъ, и нѣкоторыхъ, близко къ нимъ примыкающихъ, непредѣльныхъ соединеній, эти химики ставятъ ряды непредѣльные, содержащіе значительно болѣе углерода нежели водорода.

Такая классификація представляетъ опять многія изъ неудобствъ, свойственныхъ рядовой системѣ Gerhardt'a. Понятіе объ атомности радикала, содержащагося въ тѣлѣ, представляетъ много неопредѣленнаго уже потому, что почти въ каждомъ соединеніи можно принимать радикалы различнаго состава и атомности: смотря по способу превращенія, часто одно и тоже вещество даетъ то радикалъ одноатомный, то радикалъ многоатомный. Вслѣдствіе этого, одного принципа атомности радикаловъ не достаточно даже для причисленія къ опредѣленнымъ отдѣламъ многихъ изъ тѣхъ веществъ, въ которыхъ всѣ паи угля находятся въ непосредственной связи. Личный взглядъ классификатора, по необходимости, опять выдвигается здѣсь на первый планъ.—Что же касается до тѣлъ, съ частицами составленными изъ различныхъ радикаловъ, соединенныхъ посредственно—многоатомными паями, то онѣ, какъ и въ классификаціи Gerhardt'a, являются имѣющими равное право на помѣщеніе въ различныхъ рядахъ и группахъ.

74. Нынѣ, когда понятія о типахъ, радикалахъ и проч., сводятся на болѣе широкія понятія о химическомъ строеніи, объ атомности элементовъ и зависящемъ отъ того усложненіи частицъ, распредѣленіе веществъ по отдѣламъ и группамъ, на основаніяхъ принятыхъ

Gerhardt'омъ или Kekulé, не можетъ вполнѣ удовлетворить требованіямъ современной науки. Свободныя отъ произвола начала прежнихъ классификацій — гомологію и изологію—приходится подчинить понятію объ усложненіи частицъ, въ его зависимости отъ атомности элементарныхъ составныхъ частей и химическаго строенія. Уяснивъ черты сходства и различія веществъ по отношенію ко всѣмъ этимъ началамъ, химія пріобрѣтаетъ возможность составить систему болѣе опредѣленную—такую, въ которой мѣсто каждаго тѣла менѣе прежняго зависитъ отъ рода реакцій, со стороны которыхъ это тѣло было преимущественно изучаемо. Рядовое расположеніе—гомологія и изологія, прилагаясь строго, какъ было сейчасъ показано, только къ тѣламъ, въ которыхъ всѣ паи углерода непосредственно соединены между собою, послужитъ, въ такой новой классификаціи, лишъ къ образованію тѣсныхъ отдѣловъ—къ сближенію веществъ наиболѣе сходныхъ.—

Ближайшее понятіе о рядовой системѣ.

Для того, чтобы приложить ряды къ классификаціи, необходимо, прежде всего, уяснить подробнѣе ихъ значеніе. Не только при описаніи тѣлъ, когда онѣ по необходимости вытягиваются въ одну линію,— не только при размѣщеніи ихъ на плоскости, но даже и при разстановкѣ веществъ по тремъ направленіямъ, въ пространствѣ, рядовая система не даетъ возможности расрасположить тѣла такъ, чтобы мѣсто каждаго изъ нихъ опредѣлялось всѣми его аналогіями.—

Примѣръ лучше всего объяснитъ эту послѣднюю мысль. Для предѣльнаго углеводорода C_2H_6, извѣстны гомологи C_3H_8, C_4H_{10} и т. д., для каждаго изъ нихъ могутъ существовать хлористыя производныя C_2H_5Cl, C_3H_7Cl, C_4H_9Cl,—гидратныя производныя (содержащія водяной остатокъ)— $C_2H_5(HO)$, $C_3H_7,(HO)$, $C_4H_9(HO)$ и различные другіе дериваты. — Всѣ эти вещества могутъ быть расположены на плоскости, въ горизонтальные—генетическіе, и вертикальные—гомологичные ряды:

углеводороды,	хлористыя производныя,	алкоголи,
C_2H_6	C_2H_5Cl	$C_2H_5(HO)$ . . . .
C_3H_8	C_3H_7Cl	$C_3H_7(HO)$ . . . .
C_4H_{10}	C_4H_9Cl	$C_4H_9(HO)$ . . . .
C_nH_{2n+2}	$C_nH_{2n+1}Cl$	$C_nH_{2n+1}(HO)$ . . . .

Опредѣленному отношенію по составу, дѣйствительно отвѣчаетъ здѣсь извѣстное отношеніе по свойствамъ.

Далѣе, для этихъ веществъ существуютъ изологи, отличающіеся только меньшимъ количествомъ водорода, и находящіеся, по свойствамъ, въ опредѣленномъ отношеніи, какъ къ первымъ веществамъ, такъ и между собою. Если предположить, что всѣ теоретически возможные изологи дѣйствительно существуютъ, то, на примѣръ, для веществъ C_4H_{10}, C_4H_9Cl, и $C_4H_9(HO)$ получаются слѣдующіе (горизонтальные) изологичные ряды:

C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6	C_4H_4	C_4H_2
C_4H_9Cl	C_4H_7Cl	C_4H_5Cl	C_4H_3Cl	C_4HCl
$C_4H_9(HO)$	$C_4H_7(HO)$	$C_4H_5(HO)$	$C_4H_3(HO)$	$C_4H(HO)$

Генетическіе ряды будутъ теперь идти въ вертикальномъ направленіи, и ясно, что размѣщая тѣла на плоскости, приходится отказаться отъ обозначенія одного рода рядовъ: въ первомъ изъ приведенныхъ примѣровъ нѣтъ рядовъ изологичныхъ, во второмъ—рядовъ гомологичныхъ. Едва ли нужно прибавлять, что, зная составъ какого либо тѣла, легко предвидѣть составъ его гомологовъ и опредѣлить, à priori, какимъ простѣйшимъ членомъ начнется гомологичный рядъ. На примѣръ, для тѣла $C_2H_2O_4$ низшій гомологъ не возможенъ, для тѣлъ C_6H_6 (бензолъ) и $C_7H_6O_2$ (бензойная кислота) низшіе, теоретически возможные, гомологи будутъ: C_4H_2 и $C_5H_2O_2$, такъ, что въ генетическихъ рядахъ, заключающихъ вещества съ 2-мя и 3-мя паями угля въ составѣ, будетъ не доставать тѣлъ, соотвѣтствующихъ бензолу и кислотѣ бензойной.—Что касается до высшаго предѣла гомологичныхъ рядовъ, то теорія не указываетъ его: à priori, усложненіе возможно до безконечности.—Количество членовъ въ гетерологичныхъ рядахъ опредѣляется разнообразіемъ состава, которое тѣмъ значительнѣе, чѣмъ сложнѣе вещества, составляющія рядъ, и чѣмъ разнообраз-

нѣе составные части.—Длину рядовъ изологичныхъ обыкновенно легко предвидѣть: очевидно, напримѣръ, что для эфилена C_2H_4 возможенъ только одинъ низшій изологъ C_2H_2 и одинъ высшій—C_2H_6 (предѣльное вещество); для бензола C_6H_6, низшій теоретически возможный изологъ будетъ C_6H_2 а самый высшій (предѣльный) C_6H_{14} и т. п. (см. § 39.) Будущія изслѣдованія рѣшатъ какіе изъ членовъ разныхъ рядовъ, кажущіеся возможными теоретически, существуютъ на дѣлѣ (сравнить § 47).—Понятно, что сохраненіе рядовъ всѣхъ трехъ упомянутыхъ порядковъ, возможно только при расположеніи тѣлъ по тремъ направленіямъ т. е. въ пространствѣ, но и этихъ трехъ направленій достанетъ вполнѣ лишь въ томъ только случаѣ, если каждой формулѣ отвѣчаетъ одно тѣло. Между тѣмъ выше (см. § 47) было замѣчено, что, напримѣръ, для формулы $C_3H_7(HO)$ существуютъ изомеры, и что, безъ сомнѣнія, они возможны и для другихъ формулъ. Такимъ образомъ, формула является, во многихъ случаяхъ, представительницей не одного тѣла, а цѣлой группы изомерныхъ веществъ. Между степенью сложности, выражаемой формулой, и количествомъ изомеровъ, по всей вѣроятности, существуетъ извѣстное отношеніе такъ, что съ увеличеніемъ сложности, правильно и, кажется, весьма быстро возрастаетъ число изомеровъ. Можно представить себѣ, что изомеры, отвѣчающіе всѣмъ членамъ гомологичнаго ряда, взятые вмѣстѣ, составятъ расходящіеся ряды, которыхъ центромъ явится простѣйшее вещество, не имѣющее изомеровъ. Если принять, что въ гомологичномъ рядѣ тѣлъ $C_nH_{2n+1}Cl$, число изомеровъ увеличивается на одинъ съ усложненіемъ состава на CH_2 и обозначить изомеры буквами поставленными на верху, то получились бы слѣдующіе ряды:

$$C_2H_5Cl$$

$$\overbrace{C_3H_7Cl}^{a} \qquad \overbrace{C_3H_7Cl}^{b}$$

$$\overbrace{C_4H_9Cl}^{a} \qquad \overbrace{C_4H_9Cl}^{b} \qquad \overbrace{C_4H_9Cl}^{c}$$

$$\overbrace{C_5H_{11}Cl}^{a} \qquad \overbrace{C_5H_{11}Cl}^{b} \qquad \overbrace{C_5H_{11}Cl}^{c} \qquad \overbrace{C_5H_{11}Cl}^{d}$$

Очевидно, что для подобныхъ изомеровъ, не достанетъ мѣста даже и въ системѣ рядовъ, расположенныхъ по тремъ направленіямъ; очевидно также, что если обращать вниманіе только на эмпирическія формулы веществъ, то извѣстная правильность отношеній по составу будетъ имѣть мѣсто въ этой системѣ и по направленіямъ діагональнымъ, по которымъ также явятся опредѣленные ряды тѣлъ.

Такая рядовая система вмѣститъ вещества, въ которыхъ всѣ паи угля соединены непосредственно между собою, но соединенія, заключающія непрямо (посредствомъ многоатомныхъ элементовъ,—кислорода, азота и проч.) соединенные радикалы, останутся внѣ ея.

Сравненіе рядовой системы веществъ, указанное Gerhardt'омъ.

75. Расположеніе тѣлъ въ рядовой классификаціи, Gerhardt сравниваетъ съ игрою картъ разложенною такъ, что всѣ карты одинаковой масти и постепенно увеличивающагося значенія, находятся на одной вертикальной линіи, а рядомъ съ ними, также вертикальными рядами, помѣщены, въ томъ же порядкѣ, карты другихъ мастей. Карты одной масти но различнаго значенія Gerhardt сравниваетъ съ рядами тѣлъ, происходящихъ одно отъ другаго, но обладающихъ различнымъ химическимъ характеромъ (рядами генетическими), а карты различныхъ мастей, но одинаковаго значенія, составляющія горизонтальные ряды, онъ уподобляетъ рядамъ тѣлъ, различныхъ по происхожденію, но имѣющихъ сходный химическій характеръ—рядамъ гомологичнымъ или рядамъ изологичнымъ.—Если нѣкоторыхъ картъ и недоставало бы въ такой системѣ, то ихъ мѣсто тѣмъ не менѣе будетъ извѣстно, и не видя ихъ, всякій можетъ себѣ составить объ нихъ понятіе. Чтобы дополнить и развить это сравненіе, можно принять, что ряды картъ, расположенные горизонтально, представляютъ гомологичные ряды веществъ,—что на первую игру картъ наложены, съ сохраненіемъ прежняго порядка, еще нѣсколько игоръ, состоящихъ изъ картъ все меньшаго и меньшаго размѣра такъ, что въ верхней колодѣ, будутъ находиться самыя малыя карты. Тогда, лежащія одна на другой карты одинаковой масти и одинаковаго значенія, но размѣра постепенно уменьшающагося, изобразятъ ряды

изологичные, которыхъ направленіе будетъ перпендикулярно къ плоскости образуемой рядами первыхъ двухъ родовъ,—первою игрою картъ. Къ этому необходимо прибавить, что въ такихъ рядахъ, идущихъ по тремъ направленіямъ, извѣстныя отдѣльныя карты должны быть выброшены, потому что въ рядахъ веществъ, особенно —въ изологичныхъ, существуютъ перерывы, пробѣлы, для которыхъ соотвѣтствующія тѣла не только еще не открыты, но вовсе не существуютъ и не могутъ существовать (см. § 74.); далѣе, весьма многія отдѣльныя карты отвѣчаютъ не одному веществу, а цѣлой группѣ изомерныхъ (но не метамерныхъ, см. § 44) веществъ. Нѣсколько карточныхъ игоръ, расположенныхъ такимъ образомъ, дѣйствительно представятъ картину классификаціи тѣхъ углеродныхъ соединеній, гдѣ всѣ паи угля непосредственно соединены между собою; для того же, чтобы сравненіе вполнѣ отвѣчало фактамъ, нужно принять еще, что отъ каждой карты можетъ быть отрѣзана болѣе или менѣе значительная часть, и что два, три и болѣе такихъ отрѣзка могутъ опять быть соединены тѣмъ или другимъ способомъ. Отрѣзки разной величины будутъ тогда отвѣчать радикаламъ и остаткамъ, и такъ какъ они могутъ быть взяты отъ картъ не только сходныхъ, но и отъ весьма различныхъ, то очевидно, что сложенныя изъ нихъ составныя карты будутъ, весьма часто, имѣть смѣшанное значеніе, и что двѣ составныя карты, сложенныя изъ одинаковыхъ отрѣзковъ, тѣмъ не менѣе, могутъ еще отличаться, способомъ ихъ соединенія (—натурою паевъ и остатковъ связывающихъ простые радикалы въ частицѣ).

Значеніе рядовой системы для современной классификаціи.

76. При описаніи, размѣщеніе тѣхъ веществъ, въ частицѣ которыхъ всѣ паи угля непосредственно соединены между собою и которыя, слѣдовательно, помѣщаются въ изложенной рядовой системѣ, не представитъ затрудненій. Понятно, что изъ этой системы, можно брать, въ извѣстномъ порядкѣ, одинъ за другимъ, ряды того или другаго рода, и какъ скоро извѣстенъ порядокъ, въ которомъ происходило это отдѣленіе рядовъ отъ всей системы, то цѣлостъ послѣдней всегда можетъ быть возстановлена.

Само собою разумѣется, что всего естественнѣе сближать тѣ соединенія, которыя представляютъ наибольшую аналогію химическихъ свойствъ, естественно также предпослать описаніе соединеній простѣйшихъ, описанію тѣлъ болѣе сложныхъ и представляющихъ болѣе запутанныя отношенія. Принявъ въ руководство эти соображенія, справедливо будетъ, основываясь на химическомъ сходствѣ гомологовъ и изологовъ, группировать ихъ вмѣстѣ. Такимъ образомъ всегда могутъ быть поставлены рядомъ: гомологичный рядъ предѣльныхъ веществъ, начинающійся простѣйшимъ членомъ; рядъ гомологичный непредѣльныхъ веществъ—ближайшихъ изологовъ тѣлъ перваго ряда; гомологичные ряды дальнѣйшихъ изологовъ все болѣе и болѣе непредѣльныхъ.

Если представить себѣ рядовую систему, размѣщенную въ пространствѣ такъ, что гомологичныя и изологичные ряды идутъ въ горизонтальной плоскости, по двумъ направленіямъ перпендикулярнымъ одно къ другому, а гетерологичные ряды расположены вертикально и перпендикулярно къ плоскости, образуемой рядами первыхъ двухъ рядовъ, то понятно что такое собраніе гомологовъ и изологовъ будетъ, такъ сказать, представлять одинъ изъ горизонтальныхъ пластовъ системы.

Если бы дѣло шло о классификаціи только тѣхъ соединеній, которыя помѣщаются въ рядовой системѣ, то оставалось бы размѣстить эти пласты въ извѣстной послѣдовательности, одинъ за другимъ, въ общій гетерологичный рядъ. Но этого мало, кромѣ веществъ, принадлежащихъ къ рядовой системѣ, масса тѣлъ, стоящихъ внѣ ея, должна найти раціональныя мѣста въ классификаціи. Понятіе о химическомъ строеніи, объ атомности элементовъ и усложеніи частицъ отъ нихъ зависящемъ, приходятъ здѣсь на помощь.

77. Химическая классификація будетъ естественна, если главнымъ основаніемъ сближенія однѣхъ тѣлъ, и раздѣленія другихъ—служитъ аналогія или различіе химической натуры ихъ; а натура эта опредѣляется (см. § 48) натурою составныхъ частей, ихъ количествомъ и химическимъ строеніемъ частицы. Педантически строгое проведеніе этихъ основаній могло бы, правда, сдѣлаться

Общія основанія современной классификаціи.

неудобнымъ, и есть случаи, гдѣ необходимо пожертвовать ими, для достиженія большой простоты и ясности, но прилагаемыя къ классификаціи безъ натяжекъ, эти основанія представляютъ, кажется, при настоящемъ состояніи науки, наиболѣе надежную точку опоры. Что касается натуры элементовъ, то содержаніе одного изъ нихъ,— углерода, постоянно присутствующаго въ органическихъ соединеніяхъ, естественно не входитъ въ расчетъ при классифицированіи послѣднихъ. Другіе элементы, соединяясь съ углеродомъ, вносятъ въ происходящія вещества опредѣленный отпечатокъ. Тѣ изъ элементовъ, которые аналогичны между собою, даютъ и соединенія аналогичныя, а между тѣмъ извѣстно, что сходство элементовъ проявляется преимущественно въ одинаковой атомности, съ которою обыкновенно соединяется большее или меньшее сходство и другихъ химическихъ признаковъ. Если принять въ расчетъ, что атомностью элементовъ условливается и возможность опредѣленнаго, хактеристическаго усложненія частицъ, то справедливымъ кажется раздѣлить углеродистыя соединенія, прежде всего, по атомности элементовъ, находящихся въ ихъ составѣ.

Углеводородныя соединенія одноатомныхъ элементовъ, могутъ быть раздѣлены далѣе, по натурѣ составныхъ частей, на два отдѣла,— на углеводороды и на галоидныя производныя углеводородовъ, содержащія, кромѣ водорода, еще галоидъ, или состоящія только изъ угля и галоида.

Количество непосредственно связанныхъ между собою паевъ углерода, имѣетъ, какъ показываютъ факты, мало вліянія на химическій характеръ вещества; почти тоже самое можно сказать и о количествѣ водорода, прямо соединеннаго съ углеродомъ; а такъ какъ, въ углеродныхъ соединеніяхъ одноатомныхъ элементовъ, на примѣръ—въ углеводородахъ, всѣ паи угля необходимо должны быть соединены взаимно, и всѣ паи одноатомнаго элемента—водорода всегда прямо соединены съ углемъ, то углеводороды будутъ всѣ гомологичны или изологичны между собою. Всѣ они находятъ, такимъ образомъ, мѣсто въ изложенной выше рядовой системѣ и, пред-

ставляя одинъ изъ пластовъ ея, естественно должны быть поставлены вмѣстѣ, подобно гомологамъ и изологамъ вообще.

Количество галоида и его натура обнаруживаетъ извѣстное вліяніе на химическій характеръ веществъ. Согласно этому, галоидныя производныя углеводородовъ могутъ быть различены, по количеству галоида, на хлористыя, двухлористыя и проч. а по натурѣ его, на хлористыя, бромистыя, іодистыя.

Къ галоиднымъ соединеніямъ углеводородовъ удобно могутъ быть примкнуты тѣла имъ соотвѣтствующія, но содержащія, вмѣсто галоида, группу $(NO_2)'$. Въ самомъ дѣлѣ, эти, такъ называемыя, нитропроизводныя во многомъ отвѣчаютъ соединеніямъ галоиднымъ.

Что касается до химическаго строенія соединеній углерода съ одноатомными элементами, то изъ сказаннаго видно его значительное сходство во всѣхъ этихъ веществахъ. Возможнымъ является здѣсь только, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, различіе распредѣленія одноатомныхъ паевъ относительно паевъ углерода (см. §§ 44 и 46) т. е. случаи настоящей изомеріи.—Но изомеры вообще весьма сходны по химическимъ свойствамъ, и естественно должны быть поставлены рядомъ одинъ съ другимъ такъ, что для подраздѣленія класса углеродныхъ соединеній одноатомныхъ элементовъ, химическое строеніе является почти не имѣющимъ значенія.

78. Въ органическихъ соединеніяхъ двуатомныхъ элементовъ, углеродъ, частію сродства соединенный съ двуатомнымъ элементомъ, другой частію сродства обыкновенно бываетъ соединенъ съ элементами одноатомными, преимущественно — съ водородомъ, иногда же съ водородомъ и галоидомъ. Согласно этому, соотвѣтственно каждому порядку углеродныхъ соединеній, заключающихъ двуатомный элементъ и водородъ, могутъ существовать еще, также какъ для углеводородовъ, галоидныя производныя, къ которымъ примкнутъ производныя, нитрованныя, содержащія группу $(NO_2)'$. — За тѣмъ, углеродистыя соединенія двуатомныхъ элементовъ, по натурѣ этихъ послѣднихъ, распадаются на кислородныя и сѣрнистыя. Какъ тѣ, такъ и другія могутъ быть подвергну-

ты дальнѣйшему дѣленію по количеству паевъ двуатомнаго элемента, по химическому строенію и проч. На примѣръ, въ кислородныхъ соединеніяхъ, кислородъ дѣйствуетъ на углеродъ, или половиною своего сродства, между тѣмъ какъ другая насыщена водородомъ, или— всѣмъ сродствомъ своимъ. Въ соединеніяхъ перваго рода (въ *гидратныхъ* тѣлахъ) будетъ, слѣдовательно, заключаться водяной остатокъ (H'O'')'. Въ тоже время, простой радикалъ т. е. группа, состоящая изъ соединенныхъ между собою паевъ угля, съ прямо къ нимъ присоединенными паями другихъ элементовъ, можетъ состоять или только изъ угля и водорода, или изъ угля, водорода и кислорода, соединеннаго съ углемъ обѣими единицами своего сродства.—Такимъ образомъ, гидратныя соединенія распадутся на тѣла съ углеводородными простыми радикалами или—алкоголи, и—тѣла съ окси-углеводородными (содержащими кислородъ), простыми радикалами или—кислоты. Количество водяныхъ остатковъ или, что все равно, атомность простыхъ радикаловъ, съ которыми эти водяные остатки соединены, придаетъ тѣламъ, съ своей стороны, опредѣленныя свойства, и ведетъ къ дѣленію алкоголей и кислотъ, на одноатомныя, двуатомныя, трехатомныя и т. д. Наконецъ, количество кислорода, присоединеннаго къ углю обѣими единицами сродства (находящагося въ простомъ радикалѣ), послужитъ основаніемъ дальнѣйшаго подраздѣленія группы кислотъ.

Другой отдѣлъ кислородныхъ соединеній, въ которыхъ кислородъ весь соединенъ съ углемъ, можетъ быть отличенъ отъ тѣлъ гидратныхъ, названіемъ *ангидридныхъ* веществъ или *ангидридовъ.* Кислородный пай можетъ здѣсь связывать въ частицу два одноатомныхъ радикала, а если одинъ изъ радикаловъ многоатоменъ, и соединенъ съ нѣсколькими паями кислорода—съ каждымъ одной единицей сродства, то ясно, что могутъ произойти частицы, заключающія три и болѣе радикала, связанныхъ посредствомъ кислорода. — Такимъ образомъ и здѣсь, какъ въ гидратныхъ соединеніяхъ, явится основаніе для новыхъ подраздѣленій, опирающихся на количество кислорода (атомность радикаловъ, участвую-

щихъ въ усложненіи частицы) и на составъ радикаловъ-которые съ нимъ соединены.

Наконецъ, если простые радикалы, находящіеся въ соединеніи съ кислородомъ, многоатомны, то возможныъ дѣлается случай образованія *ангидридо-гидратовъ*—веществъ промежуточныхъ между обоими предъидущими отдѣлами, и заключающихъ съ одной стороны, водяные остатки, съ другой—кислородные паи, соединенные обѣими единицами сродства съ углеродомъ, какъ въ ангидридахъ.

Что касается до сѣрнистыхъ соединеній, то сѣра обладающая способностью присоединять къ себѣ кислородъ въ количествѣ большемъ одного пая, и удерживающая эту способность даже и тогда, когда она соединена съ углеродомъ, дѣлаетъ еще необходимымъ образованіе особой группы тѣлъ (*сульфопроизводныхъ*), содержащихъ окисленную сѣру.

79. Углеродистыя соединенія элементовъ трехатомныхъ, по натурѣ послѣднихъ, могутъ быть раздѣлены на азотистыя, фосфористыя, мышьяковистыя и пр. По содержанію въ простомъ радикалѣ угля и водорода, или угля, водорода и кислорода, азотистыя соединенія распадутся на *амины* и *амиды*; по содержанію въ радикалѣ галоида или водянаго остатка, становится возможнымъ отличать, съ одной стороны, галоидныя производныя аминовъ и галоидныя производныя амидовъ, съ другой—*гидратамины* и *гидратамиды*. По атомности радикаловъ, входящихъ въ составъ частицы и условливающихъ присоединеніе большаго или меньшаго количества паевъ азота, амины и амиды могутъ быть раздѣлены на одноатомные, двуатомные (діамины, діамиды), трехатомные (тріамины, тріамиды) и т. д. Наконецъ, въ каждомъ отдѣлѣ аминовъ и амидовъ, по количеству радикаловъ, связанныхъ съ азотомъ, а вмѣстѣ и по количеству водорода, съ нимъ соединеннаго, могутъ быть отличены амины или амиды первичные, гдѣ треть азотнаго сродства насыщена углемъ радикала, а двѣ трети водородомъ,—вторичные, гдѣ двѣ трети азотнаго сродства дѣйствуютъ на уголь, а одна треть на водородъ,—третичные, гдѣ водорода прямо соединеннаго съ азо-

томъ нѣтъ. Далѣе, такъ какъ азотъ и его аналоги могутъ, въ извѣстныхъ случаяхъ, дѣйствовать пятью единицами сродства, какъ это бываетъ въ нашатырѣ NH_4Cl, то для каждаго амина, являются еще соотвѣтствующія соединенія, въ которыхъ насыщены всѣ пять единицъ азотнаго сродства. Особыя группы азотистыхъ соединеній составятъ далѣе, такъ называемыя, *азопроизводныя*, въ которыхъ вѣроятно содержится группа $(NN)''$ и соединенія ціанистыя, заключающія группу $(CN)'$—ціанъ.

Фосфористыя, мышьяковистыя соединенія и ближайшіе аналоги ихъ, являясь во множествѣ случаевъ аналогичными съ азотистыми соединеніями, обладаютъ той особенностью, что остатки ихъ частицъ особенно склонны играть роль аналогичную роли металловъ. и давать, такимъ образомъ, цѣлые ряды производныхъ, такъ сказать, повторяющихъ металлическія соединенія минеральной химіи.

Производныя эти составятъ отдѣльную группу, а къ нимъ, въ видѣ особой группы, естественно примкнутъ собственно такъ называемыя металлоорганическія вещества, заключающіе различные, преимущественно—металлическіе, элементы въ соединеніи съ углеводородными радикалами. Въ самомъ дѣлѣ, остатки этихъ послѣднихъ, въ большинствѣ случаевъ, также способны образовать ряды производныхъ близко походящихъ на неорганическія соединенія металловъ.

80. Согласно всему сказанному, классификація органическихъ соединеній, основанная на натурѣ составныхъ частей, на атомности ихъ и на химическомъ строеніи, будетъ имѣть, въ главныхъ чертахъ, слѣдующій видъ.

Классъ I-й. Соединенія углерода съ одноатомными элементами.

Группа 1-я. Углеводороды—C_nH_m—

a)—предѣльные—C_nH_{2n+2}.

b), c) и т. д.—непредѣльные, болѣе и болѣе удаляющіеся отъ предѣла—C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} и т. д.

Группа 2-я. Галоидныя производныя углеводородовъ,

предѣльныя и непредѣльныя — $C_nH_mCl_x$, $C_nH_mBr_x$, C_nCl_m и проч.

Группа 3-я. Нитропроизводныя углеводородовъ — $C_nH_m(NO_2)'_x$, $C_n(NO_2)'_m$ и проч.

Классъ II-й. Углеводородистыя соединенія, содержащія двуатомные элементы (кислородъ, сѣру).

A.) Соединенія гидратныя, содержащія водяной остатокъ (HO)' или аналогичную съ нимъ группу (HS)'.

Группа 1-я. Алкоголи или гидраты углеводородныхъ радикаловъ $\left.\begin{matrix}C_nH_m\\H_x\end{matrix}\right\}O_x$.

a) — одноатомные или моногидраты $\left.\begin{matrix}(C_nH_m)'\\H\end{matrix}\right\}O$ предѣльные и непредѣльные.

b), c) и т. д. — двуатомные или дигидраты $\left.\begin{matrix}(C_nH_m)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$; трехатомные или тригидраты $\left.\begin{matrix}(C_nH_m)'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, четырехатомные и высшей атомности.

Группа 2-я Меркаптаны или алкоголи, содержащіе сѣру вмѣсто кислорода — $\left.\begin{matrix}C_nH_m\\H_x\end{matrix}\right\}S_x$.

a), b) и т. д. — одноатомные, двуатомные и пр.

Группа 3-я. Галоидныя производныя алкоголей; напримѣръ $\left.\begin{matrix}C_nH_mCl_y\\H_x\end{matrix}\right\}O_x$.

Группа 4-я. Кислоты или гидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ $\left.\begin{matrix}C_nH_mO_y\\H_x\end{matrix}\right\}O_x$.

a) — одноатомныя, предѣльныя и непредѣльныя $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO)\\H\end{matrix}\right\}O$.

b), c), d) и т. д. — двуатомныя одноосновныя (съ однимъ паемъ кислорода въ радикалѣ) — $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$; двуатомныя двуосновныя (съ двумя паями кислорода въ ра-

дикалѣ) $\left.\begin{matrix}(C_nH_mO_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$; трехатомныя—

$\left.\begin{matrix}(C_nH_mO_3)\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ и высшей атомности,— предѣльныя и непредѣльныя.

Группа 5-я. Галоидныя производныя и нитропроизводныя кислотъ, различной атомности и предѣльности; напр. $\left.\begin{matrix}C_nH_m(Cl\ \text{или}\ NO_2)_zO_y\\H_x\end{matrix}\right\}O_x$.

Группа 6-я. Сульфопроизводныя—вещества кислыя, заключающія сѣру окисленную и соединенную съ углеродомъ радикала.

B.) Ангидриды или окислы простыхъ радикаловъ,—тѣла, гдѣ кислородъ (или сѣра) насыщаетъ углеродное сродство одного (например—двуатомнаго) простаго радикала или нѣсколькихъ радикаловъ, соединяя ихъ въ одну частицу.

Группа 7-я. Ангидриды алкоголей (углеводородныхъ радикаловъ) или эфиры простые и смѣшанные.

a)—одноатомные предѣльные и непредѣльные $\left.\begin{matrix}(C_n\ H_m)'\\(C_n\ H_m)'\end{matrix}\right\}O$.—

b), c) и т. д.—двуатомные $\left.\begin{matrix}(C_n\ H_m)''\\(C_n\ H_m)'_2\end{matrix}\right\}O$ и т. п., трехатомныя и высшей атомности.

Группа 8-я. Альдегиды и кетоны,—окислы углеводородныхъ двуатомныхъ радикаловъ $(C_n H_m)''O$, находящіеся въ особомъ отношеніи къ кислотамъ и алкоголямъ.

Группа 9-я. Ангидриды кислотъ, или окислы окиси-углеводородныхъ радикаловъ различной атомности и предѣльности; напримѣръ $\left.\begin{matrix}(C_n H_m\ O)'\\(H_n H_m\ O)'\end{matrix}\right\}O$, $(C_n H_mO)''O$ и т. п.

Группа 10-я. Ангидриды смѣшанные, алкогольно-кислотные или сложные эфиры различной атомности и предѣльности; напримѣръ

$\left.\begin{matrix}(C_n H_m O)' \\ (C_n H_m)'\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}(C_n H_m O_y)'' \\ (C_n H_m)_2\end{matrix}\right\}O_2$ и т. п.

Группа 11-я. Ангидридо-гидраты или неполные ангидриды многоатомныхъ радикаловъ; напримѣръ $\left.\begin{matrix}[(C_n H_m)''(HO)']' \\ [(C_n H_m)''(HO)']'\end{matrix}\right\}O$ и т. п.

Классъ III-й. Углеродистыя соединенія, содержащія элементы трехатомные и высшей атомности.

А.) Соединенія азотистыя.

Группа 1-я. Амины,—соединенія азота съ углеводородными радикалами.

а) амины одноатомныхъ радикаловъ предѣльныхъ и непредѣльныхъ;—первичныя $\left.\begin{matrix}(C_n H_m)' \\ H_2\end{matrix}\right\}N$, вторичныя $\left.\begin{matrix}(C_n H_m)'_2 \\ H\end{matrix}\right\}N$, третичныя $(C_n H_m)'_3 N$; ихъ пяти-атомныя производныя, напримѣръ $(C_n H_m)'_4NCl$ и пр.

b), c) и т. д. амины двуатомныхъ радикаловъ (діамины), напримѣръ $\left.\begin{matrix}(C_n H_m)'' \\ H_4\end{matrix}\right\}N_2$ и т. п.; амины трехатомныхъ радикаловъ (тріамины) и проч.; ихъ пяти-атомныя производныя.

Группа 2-я. Галоидныя производныя аминовъ.

Группа 3-я. Гидратамины,—амины многоатомныхъ углеводородныхъ радикаловъ, соединенныхъ съ водянымъ остаткомъ; напримѣръ $[(C_nH_m)''(HO)']H_2N$ и т. п.

Группа 4-я. Амиды или соединенія окси-углеводородныхъ радикаловъ.

а) амиды одноатомныхъ радикаловъ первичные, вторичные, третичные — предѣльные и непредѣльные, напримѣръ $\left.\begin{matrix}(C_n H_m O)' \\ H_2\end{matrix}\right\}N$, $\left.\begin{matrix}(C_n H_m O_x)'' \\ H_4\end{matrix}\right\}N_2$ и проч.

b), c) и т. д. амиды многоатомныхъ радикаловъ,—діамиды, тріамиды и проч.

Группа 5-я. Гидратамиды, — амиды окси-углеводородныхъ радикаловъ, соединенныхъ съ водя-

ными остатками: амидокислоты и аминовыя кислоты различной предѣльности.

Группа 6-я. Имиды,—соединенія двуатомныхъ радикаловъ съ двуатомнымъ остаткомъ (NH)''; нитрилы—соединенія трехатомныхъ радикаловъ съ азотомъ N'''.

Группа 7-я. Ціанистыя соединенія,—тѣла заключающія радикалъ (CN)'.

Группа 8-я. Азопроизводныя различныхъ соединеній,—тѣла содержащія группу (NN)''.

Прибавленіе къ соединеніямъ азотистымъ. Мочевыя производныя и тѣла къ нимъ близкія.

B.) Углеродистыя соединенія фосфора, мышьяка, сурьмы.

Группа 9-я. Соотвѣтствующіе аминамъ фосфины, арсины, стибины и ихъ пяти-атомныя соединенія.

Группа 10-я. Соединенія, содержащія остатки фосфиновъ, арсиновъ и проч., играющіе роль аналогичную роли металловъ.

Группа 11-я. Металлоорганическія соединенія—тѣла заключающія углеводородные радикалы въ соединеніи съ металлами, и вещества къ нимъ близкія.

a) Соединенія одноатомныхъ металловъ (калія, натрія).

b) Соединенія двуатомныхъ металловъ (цинка, ртути).

c) Соединенія бора.

d) Соединенія кремнія и четырехатомныхъ металловъ (олова и свинца).

ОТНОШЕНІЯ МЕЖДУ ФИЗИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ВЕЩЕСТВЪ.

81. Нельзя сомнѣваться въ томъ, что составъ веществъ и всѣ свойства ихъ, какъ химическія, такъ и физическія, находятся во взаимной причинной связи (см. § 48).—Согласно этому, полное разъясненіе законовъ, управляющихъ дѣятельностью матеріи—ея проявленіями, можетъ быть достигнуто только всесороннимъ изученіемъ всѣхъ свойствъ въ ихъ взаимной зависимости. Къ сожалѣнію, не много еще шаговъ сдѣлали на этомъ пути, который, въ будущемъ, обѣщаетъ полное сліяніе химіи съ физикой, и подчиненіе всѣхъ выводовъ обѣихъ наукъ основнымъ законамъ механики. Въ настоящее время, въ большинствѣ случаевъ, приходится ограничиваться приближеніями или даже намеками.

Общая связь между химическими и физическими свойствами.

При нынѣшнемъ развитіи общихъ понятій въ химіи, трудно согласиться съ мнѣніемъ, на сторонѣ котораго еще не давно было большинство ученыхъ,—съ мнѣніемъ, что только изысканія надъ физическими свойствами сложныхъ веществъ могутъ вести къ уясненію взаимныхъ отношеній, въ которыхъ находятся, въ этихъ веществахъ, ихъ составныя части. Но, въ тоже время, нельзя не признать, что изслѣдованіе физическихъ свойствъ имѣетъ, для достиженія упомянутой цѣли, огромное значеніе. Вотъ почему, знакомство тъ тѣми, хотя и малочисленными, обобщеніями, къ которымъ успѣли привести эти изслѣдованія, не будетъ лишнимъ послѣ знакомства съ обобщеніями чисто химическими, и можетъ предшествовать изложенію фактовъ, на которыхъ послѣднія обобщенія преимущественно опираются.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, опредѣленныя отношенія между извѣстными физическими и химическими свойствами найдены только для элементовъ, а для сложныхъ, въ томъ числѣ и для углеродистыхъ веществъ, остают-

ся почти не извѣстными. Хотя физическія свойства углеродистыхъ веществъ должны быть поставлены здѣсь на первомъ планѣ, но и отношенія, касающіяся элементовъ, не могутъ быть пройдены молчаніемъ: при изученіи тѣлъ сложныхъ, не будетъ лишнимъ все то, что касается свойствъ ихъ составныхъ частей.

Наружныя свойства органическихъ тѣлъ; ихъ состоянія.

82. Обобщеній, указывающихъ на отношенія наружныхъ свойствъ веществъ къ ихъ составу, почти неизвѣстно. Вообще, можно сказать однакоже, что свойства эти, въ органическихъ тѣлахъ, бываютъ болѣе или менѣе сходны, если вещества аналогичны химически и если вѣса ихъ частицъ близки.

Что касается состояній углеродистыхъ соединеній то, при обыкновенной температурѣ, однѣ изъ нихъ тверды, другія жидки, третьи газообразны, и это состояніе зависитъ менѣе отъ натуры составныхъ частей и химическаго строенія, чѣмъ отъ величины частицы: при аналогіи первыхъ двухъ моментовъ, вмѣстѣ съ увеличеніемъ вѣса частицы, обыкновенно является въ тѣлахъ стремленіе приближаться отъ газообразнаго состоянія къ жидкому, отъ жидкаго—къ твердому такъ, что газообразное состояніе представляется сравнительно рѣдко, и принадлежитъ только веществамъ весьма малой сложности.— При одинаковомъ вѣсѣ частицы, нѣкоторое вліяніе на состояніе веществъ оказываетъ, по видимому, также и натура извѣстныхъ составныхъ частей; такъ, напримѣръ, если сравнивать вещество съ его производными, въ которыхъ тотъ или другой галоидъ вошелъ на мѣсто водорода, то, по мѣрѣ того, какъ водородъ смѣняется хлоромъ, который, въ свободномъ состояніи, газообразенъ,—бромомъ, который жидокъ,—іодомъ, который твердъ,—въ происходящихъ веществахъ замѣчается наклонность приближаться отъ газообразнаго состоянія къ жидкому, отъ жидкаго къ твердому.—Подобное же явленіе имѣетъ мѣсто, когда натура галоида, замѣщающаго водородъ, остается постоянною, но увеличивается количество его паевъ, входящихъ въ составъ частицы: вещества, представляющія продукты большаго охлоренія или обромленія чаще бываютъ тверды, нежели производныя, содержащія меньшее количество галоида. Подобныя

же явленія замѣчаются при сравненіи кислородныхъ веществъ, съ ихъ сѣрнистыми аналогами, или производныхъ азотистыхъ, съ аналогичными фосфористыми, мышьяковистыми соединеніями.

Твердыя органическія вещества часто являются въ кристаллическомъ состояніи, нѣкоторыя же—преимущественно тѣ, которыя отличаются значительной сложностью частицы—существуютъ только въ аморфномъ видѣ. Кристаллическія формы углеродистыхъ соединеній бываютъ весьма разнообразны, но вообще можно замѣтить, что тѣла аналогичныя по составу и химическому строенію частицы, нерѣдко кристаллизуются въ одной и той же формѣ,—бываютъ изоморфны.

Для нѣкоторыхъ органическихъ веществъ весьма сходныхъ, почти тожественныхъ въ химическомъ отношеніи, встрѣчается характеристическое отличіе, заключающееся въ появленіи на кристаллахъ полугранныхъ (геміэдрическихъ) плоскостей правыхъ и лѣвыхъ. Присутствіе или отсутствіе этихъ плоскостей совпадаетъ съ особымъ родомъ оптической дѣятельности веществъ, — съ ихъ дѣйствіемъ на поляризованый лучъ свѣта (см. ниже).

Запахъ углеродистыхъ соединеній.

83. Объ отношеніи запаха органическихъ веществъ къ ихъ химическимъ свойствамъ можно сказать не многое. Такъ называемые крѣпкіе, ѣдкіе запахи болѣе или менѣе совпадаютъ съ способностью тѣлъ легко обнаруживать ихъ химическую дѣятельность; они принадлежатъ обыкновенно веществамъ, которыя, обладая летучестью, легко вступаютъ въ химическія реакціи. Въ самомъ дѣлѣ, ѣдкимъ запахомъ обладаютъ, напримѣръ, не рѣдко хлорангридриды кислотъ, отличающіеся легкостью, съ которою они вступаютъ въ двойные разложенія, — простѣйшія непредѣльныя тѣла, характеризующіяся стремленіемъ къ прямому соединенію и т. п.

Опредѣленная аналогія запаха, какъ кажется, условливается во многихъ случаяхъ сходствомъ составныхъ частей: множество тѣлъ, состоящихъ изъ угля, водорода и галоида пахнутъ сходно: хлороформъ, хлористый эфиленъ, бромистый эфиленъ и проч.; всѣ почти сѣрнистыя соединенія, въ которыхъ сѣра находится не въ окисленномъ состояніи, имѣютъ не пріятный, сильный, упорно

сохраняющійся запахъ (меркаптаны и т. п.). Особые характеристическіе запахи часто принадлежатъ тѣламъ, состоящимъ изъ угля, водорода и металла. Замѣчательно, что тѣ изъ производныхъ послѣднихъ веществъ, въ которыхъ металлъ, частію сродства, соединенъ съ кислородомъ, также какъ и углеродистыя вещества, содержащія окисленную сѣру, напротивъ, обыкновенно имѣютъ весьма слабый запахъ или не имѣютъ его во все.

Вкусъ углеродистыхъ соединеній. Что касается вкуса углеродистыхъ соединеній, то можно замѣтить, что вещества, обладающія ѣдкимъ запахомъ, часто имѣютъ также и ѣдкій вкусъ. Связь эта понятна, если думать, что какъ то, такъ и другое свойство, условливается химическою дѣятельностію вещества (см. выше).—На вкусъ веществъ имѣетъ, какъ кажется, вліяніе не столько величина ихъ частицы и натура составныхъ частей, сколько аналогія химическаго строенія: многоатомные алкоголи обладаютъ вообще сладкимъ вкусомъ, кислоты—вкусомъ болѣе или менѣе кислымъ, хотя послѣднія, различаясь часто весьма значительно по количеству составныхъ частей, а иногда и по ихъ натурѣ, имѣютъ только ту общую черту, что содержатъ часть кислорода въ простомъ радикалѣ и заключаютъ еще въ своемъ составѣ водяные остатки (см §. 80)

Цвѣтъ углеродистыхъ веществъ. 84. Огромное большинство органическихъ соединеній, въ чистомъ состояніи, бѣло или безцвѣтно. Для тѣхъ органическихъ тѣлъ, которыя окрашены, можно, въ немногихъ случаяхъ, указать на нѣкоторую связь между составомъ и цвѣтомъ; въ другихъ случаяхъ зависимость цвѣта отъ состава остается совершенно загадкой.

Если въ составъ органическихъ веществъ входятъ элементы, дающіе окрашенныя соединенія, и если притомъ элементы эти соединены съ углемъ лишь посредственно, то происходящія вещества удерживаютъ характеристическій цвѣтъ, свойственный соединеніямъ элемента; такъ напримѣръ, мѣдь и никкель даютъ, съ органическими кислотами зеленыя соли, хлористая платина и золото образуютъ, съ хлористыми замѣщенными аммоніями, желтыя двойныя соединенія и т. п.—Въ нѣкоторыхъ, такъ сказать, сверх-предѣльныхъ соединеніяхъ, насыщенная частица является соединенною, особымъ, менѣе

тѣснымъ образомъ, съ извѣстными паями; присоединеніе этихъ паевъ уже не отвѣчаетъ опредѣленной атомности, и можетъ быть уподоблено присоединенію кристаллизаціонной воды. Въ такихъ случаяхъ иногда, паи, присоединенные къ частицѣ, вносятъ въ нее свой характеристическій цвѣтъ; таковы, напримѣръ, соединенія іодистыхъ замѣщенныхъ аммоніевъ, (въ которыхъ уже пять единицъ азотнаго сродства насыщены) съ іодомъ, или соединеніе окиси эфилена съ бромомъ. Первыя обладаютъ темнымъ цвѣтомъ и особымъ блескомъ, напоминающими іодъ, второе—краснооранжевымъ цвѣтомъ свойственнымъ брому.—Подобнымъ же образомъ, нѣкоторыя вещества или группы вносятъ въ тѣла, въ извѣстныхъ случаяхъ, свой опредѣленный оттѣнокъ и тогда, когда образующееся соединеніе не сверх-предѣльно. Напримѣръ, большинство нитропродуктовъ,—тѣлъ содержащихъ группу (NO_2), соединенную съ углеродомъ, отличаются цвѣтомъ болѣе или менѣе жолтымъ, а между тѣмъ азотноватый ангидридъ, содержащій азотъ и кислородъ въ этой же пропорціи, имѣетъ оранжевокрасный цвѣтъ (Laurent). Нѣкоторыя изъ сложныхъ веществъ, богатыя углеродомъ (гуминовыя вещества), обладаютъ цвѣтомъ темнобурымъ, намекающимъ на присутствіе здѣсь углерода въ состояніи угля. Наконецъ, окрашеніе нѣкоторыхъ органическихъ соединеній, иногда—весьма яркое, является, повидимому, совершенно неожиданно и, при настоящемъ состояніи знаній, кажется совершенно независящимъ отъ химическихъ свойствъ и состава. Такіе случаи весьма разнообразны, и можно сказать общаго, про нѣкоторые изъ нихъ, только то, что съ яркимъ окрашеніемъ нерѣдко совпадаетъ способность вещества прямо соединяться съ водородомъ, и превращаться въ новыя неокрашенныя тѣла, которыя, при окисляющихъ вліяніяхъ, могутъ снова терять водородъ, и переходить въ прежнее окрашенное соединеніе.

Плотность газовъ.

85. Постоянное отношеніе между вѣсомъ частицы и плотностью веществъ, взятыхъ въ газообразномъ состояніи, представляетъ, между обобщеніями, касающимися физическихъ свойствъ, наиболѣе важное и наиболѣе изслѣдованное, возвысившееся на степень закона (закона

объемности). Законъ этотъ составляетъ одно изъ важнѣйшихъ пособій для опредѣленія вѣса частицы соединеній и былъ уже изложенъ выше (см. § 26). Исключенія, которыя здѣсь встрѣчаются (см. § 49), весьма малочисленны, и не мѣшая важному значенію закона объемности, могутъ только служить предостереженіемъ отъ излишней довѣрчивости при его приложеніи. Къ сказанному выше, остается здѣсь еще прибавить, что для элементовъ, исключенія изъ закона объемности встрѣчаются, по видимому, чаще, чѣмъ для сложныхъ тѣлъ. Изученіе ртутныхъ соединеній заставляетъ принять, что металлъ этотъ двуатоменъ и обладаетъ паемъ Hg"= 200, а плотность ртутнаго пара ведетъ къ заключенію, что частица металла вѣситъ также 200 т. е. равняется паю, между тѣмъ какъ, въ большинствѣ случаевъ, частица элементовъ заключаетъ 2 пая. Частица кислорода, съ точки зрѣнія химическихъ реакцій, можетъ считаться равною одному паю O"=16; въ самомъ дѣлѣ, эти именно 16 частей представляютъ наименьшее количество кислорода, входящее въ реакціи съ частичными количествами другихъ веществъ, а плотность кислорода ведетъ къ принятію для него частицы O_2=32, такъ, что показанія химическихъ реакцій и закона объемности, въ этомъ случаѣ, расходятся. Фосфоръ, котораго вѣсъ пая P=31, въ газообразномъ состояніи, и даже при температурахъ весьма высокихъ, оказывается въ 62 раза плотнѣе водорода т. е. вдвое противъ того, какъ должно бы ожидать, судя по его аналогіи съ азотомъ; частица фосфора, удовлетворяющая закону объемности будетъ, такимъ образомъ, не P_2 (аналогично азоту, котораго частица= N_2=28) а P_4=124.—Плотность паровъ сѣры, которой пай ровно вдвое больше кислороднаго, также долгое время представляла исключеніе: вмѣсто того, чтобы быть вдвое тяжелѣе кислорода, паръ сѣры, при температурахъ около 500°, оказался въ 6 разъ плотнѣе его, и только въ новѣйшее время, опыты сдѣланные при температурѣ 860° и 1040°, дали цифру отвѣчающую теоріи.—То, что имѣетъ мѣсто для сѣры, повторяется и для нѣкоторыхъ органическихъ соединеній: пары ихъ пріобрѣтаютъ вполнѣ газообразное состояніе, и удовлетворяютъ закону

объемности, только при температурахъ, лежащихъ значительно выше точки кипѣнія. Примѣромъ такого содержанія можетъ служить уксусная кислота.

Удѣльный вѣсъ жидкихъ и твердыхъ органическихъ соединеній.

86. То, что извѣстно объ отношеніяхъ удѣльнаго вѣса твердыхъ и жидкихъ веществъ къ ихъ составу, позволяетъ угадывать, что отношенія эти подчиняются опредѣленнымъ законамъ, которые однако остаются еще неизвѣстными. Подмѣчены только, такъ сказать, отрывки ихъ проявленій, поведшія къ установленію нѣкоторыхъ правилъ, лишь приблизительно отвѣчающихъ фактамъ. Отношеніе вѣса химической частицы веществъ къ ихъ удѣльному вѣсу (частное изъ вѣса частицы на удѣльный вѣсъ) несетъ названіе *удѣльнаго объема* тѣлъ, и упомянутыя правила относятся именно къ этимъ удѣльнымъ объемамъ. Что касается твердыхъ веществъ, то малочисленныя, относящіеся къ нимъ, наблюденія позволяютъ только сказать, что тѣла аналогичныя химически, и преимущественно такія, которыя изоморфны, часто имѣютъ близкіе удѣльные объемы.—

Сравненіе удѣльныхъ объемовъ жидкихъ соединеній повело къ болѣе опредѣленнымъ заключеніямъ.—Очевидно, что удѣльные объемы измѣняются съ температурой, и при выводѣ ихъ, это обстоятельство можетъ быть принимаемо въ расчетъ различнымъ образомъ. Обыкновенно, для вычисленія удѣльныхъ объемовъ жидкостей, берутъ ихъ плотность при температурѣ кипѣнія, считая эти температуры, при которыхъ упругость паровъ одинакова, соотвѣтствующими (Hermann Kopp.).—Результаты сравненій удѣльныхъ объемовъ, найденныхъ такимъ образомъ, ведутъ однакоже, какъ замѣчено выше, только къ приблизительнымъ правиламъ, и подобныя же правила могутъ быть выведены изъ сравненія удѣльныхъ объемовъ, взятыхъ при обыкновенной температурѣ (Менделѣевъ). Изъ сравненія удѣльныхъ объемовъ жидкихъ органическихъ веществъ, оказывается: 1) что тѣла изомерныя и метамерныя имѣютъ обыкновенно близкіе удѣльные объемы; 2) что во многихъ гомологичныхъ рядахъ, вмѣстѣ съ правильнымъ измѣненіемъ состава, правильно измѣняются удѣльные объемы, и вообще—тѣла аналогичныя химически оказываются, при одинаковой

разности состава, имѣющими одинаковую разность удѣльныхъ объемовъ; 3) что тѣла, которыя могутъ быть разсматриваемы, какъ происшедшія одно отъ другаго замѣщеніемъ 2-хъ паевъ водорода паемъ кислорода, или—на оборотъ, имѣютъ близкіе удѣльные объемы; также близкіе удѣльные объемы принадлежатъ тѣламъ, которыя по составу отличаются такъ, что формула одного=формулѣ другаго $+nC-nH_2$. Надобно замѣтить впрочемъ, что всѣ правила эти прилагаются преимущественно лишь къ веществамъ, которыхъ химическія отношенія (вѣроятно и химическое строеніе) болѣе или менѣе сходны. Далѣе, замѣчено также (Менделѣевъ), что при двойномъ разложеніи, суммы удѣльныхъ объемовъ тѣлъ дѣйствующихъ и тѣлъ происходящихъ бываютъ близки между собою; что при соединеніи, удѣльный объемъ происходящаго тѣла менѣе суммы удѣльныхъ объемовъ реагирующихъ веществъ, а при разложеніи—на оборотъ (сравн. § 28). Ясно, что эти правильности, касающіяся удѣльныхъ объемовъ, могутъ вести, въ извѣстныхъ случаяхъ, къ приблизительному опредѣленію, a priori, удѣльнаго вѣса жидкостей по ихъ составу,—къ заключеніямъ о величинѣ частицы по удѣльному вѣсу, и къ заключеніямъ о химическихъ аналогіяхъ вещества, когда вѣсъ его частицы и удѣльный вѣсъ извѣстны.—

Ко всему сказанному можно прибавить, что нѣкоторые химики, стараясь открыть правильности, относящіяся къ удѣльному вѣсу тѣлъ, принимали вѣсъ воды, для сравненія съ нимъ вѣса равнаго объема другихъ тѣлъ, не за единицу, а за $9=HO$ (гдѣ $O=8$). Этимъ способомъ полагали яснѣе и проще выразить нѣкоторыя отношенія. Наконецъ, довольно интересно замѣчаніе Playfair'а, касающееся отношенія удѣльнаго вѣса углерода въ различныхъ состояніяхъ, къ вѣсу его пая ($C=12$): удѣльный вѣсъ алмаза приблизительно представляетъ $\sqrt[2]{12}=3,46$; удѣльный вѣсъ графита недалекъ отъ $\sqrt[3]{12}=2,29$; а удѣльный вѣсъ древеснаго угля будетъ около $\sqrt[4]{12}=1,87$.

87. Изъ сказаннаго въ предъидущихъ параграфахъ видно, какъ важно знакомство съ величиною расширенія тѣлъ отъ теплоты. Только зная это расширеніе можно, на примѣръ, судить объ удѣльныхъ объемахъ при различныхъ температурахъ.(*)—Въ совершенно газообразномъ состояніи, всѣ вещества простыя или сложныя, и при всѣхъ температурахъ, разширяются одинаково, другими словами—разширеніе газовъ не зависитъ отъ ихъ натуры или состава, оно находится всегда въ прямомъ отношеніи къ возвышенію температуры. Само собою разумѣется, что давленіе подъ которымъ происходитъ разширеніе газовъ, должно быть, при этомъ, постоянно и одинаково. Опыты показали, что опредѣленное количество газа, если давленіе остается постояннымъ, при возвышеніи температуры на 1^0, разширяется на $^1/_{273}$=0,00366 своего объема, т. е. коэффиціентъ разширенія газовъ для одного градуса=0,00366. Такимъ образомъ, если объемъ опредѣленнаго количества газа, при температурѣ 0^0 и опредѣленномъ давленіи, принять за единицу, то при возвышеніи температуры на t градусовъ, увеличенный объемъ подъ тѣмъ же давленіемъ V_t будетъ: Разширеніе отъ теплоты.

$$V_t=1+0{,}00366\ t^0.$$

Необходимо замѣтить впрочемъ, что хотя, въ обыкновенныхъ случаяхъ, и принимается одинъ и тотъ же коеффиціентъ для разширенія всѣхъ газовъ, но это не вполнѣ точно: различіе коеффиціентовъ разширенія, хотя весьма малое, существуетъ и для постоянныхъ газовъ, а газы способные быть превращенными въ жидкости, вообще имѣютъ коэффиціентъ разширенія больщій, чѣмъ газы постоянные.—Разширеніе твердыхъ и жидкихъ веществъ бываетъ неравномѣрно при различныхъ температурахъ, и неодинаково для различныхъ веществъ такъ, что между нимъ и составомъ веществъ, до сихъ поръ не от-

---

(*) Во всѣхъ случаяхъ, касающихся измѣренія температуры, за нормальный термометръ, принимается термометръ воздушный. Указаніе на градусы, въ этомъ сочиненіи, относятся къ стоградусной скалѣ.

крыто на какой зависимости. Вообще расширеніе идетъ тѣмъ быстрѣе, чѣмъ выше температура. Коэффиціентъ расширенія жидкостей, при температурахъ, лежащихъ ниже ихъ точки кипѣнія, менѣе значительный, чѣмъ коэффиціентъ расширенія газовъ,—при температурахъ, лежащихъ выше точки кипѣнія, при которыхъ вещество сохраняетъ жидкое состояніе только въ силу увеличеннаго давленія,—возрастаетъ до того, что становится значительно большимъ коэффиціента расширенія газообразныхъ тѣлъ (Drion, Андрѣевъ).—Такимъ образомъ, расширеніе жидкостей, кипящихъ при низкой температурѣ, напримѣръ—сѣрнистаго ангидрида, сгущеннаго въ жидкость и т. п. превышаетъ величину расширенія газовъ, уже при температурахъ не достигающихъ 100^0.—Такъ какъ расширеніе жидкостей не равномѣрно, то зависимость объемовъ одного и того же количества жидкости, взятой при различныхъ температурахъ, не можетъ быть выражена приблизительно такою простою формулою, какъ для газовъ. Если объемъ жидкости при 0^0 принять за единицу, то для выраженія этой зависимости, выводится изъ опытовъ слѣдующая формула:

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

гдѣ V_t представляетъ искомый объемъ при температурѣ t, а a, b и c—величины постоянныя, различныя для разныхъ тѣлъ. Значеніе a, b и c должно быть опредѣлено для каждаго тѣла опытами.

Температура плавленія и застыванія.

88. Отношенія, о которыхъ говорено было выше, между молекулярнымъ состояніемъ органическихъ веществъ при обыкновенной температурѣ и ихъ составомъ, сохраняются, болѣе или менѣе, и при измѣненіи температуры. Нѣкоторыя вещества, какъ напримѣръ алкоголи съ низкимъ вѣсомъ частицы, не переходятъ въ твердое состояніе даже и при температурахъ весьма низкихъ, для нихъ извѣстно только жидкое и газообразное состояніе; для другихъ тѣлъ, извѣстно состояніе жидкое и твердое, но онѣ лишены способности превращаться въ паръ—улетучиваться безъ разложенія; третьи соединенія существуютъ только въ твердомъ видѣ, и не могутъ ни плавиться, ни

испаряться; нѣкоторыя тѣла, наконецъ, способны являться во всѣхъ трехъ видахъ—твердомъ, жидкомъ и газообразномъ. Разстояніе температуры плавленія или застыванія отъ температуры кипѣнія, у этихъ послѣднихъ веществъ, бываетъ весьма различно, такъ что нѣтъ возможности указать на опредѣленное отношеніе между имъ и составомъ: нѣкоторыя тѣла и кипятъ, и застываютъ трудно, другія, на оборотъ, не смотря на низкую точку кипѣнія, переходятъ сравнительно легко въ твердое состояніе. Относительно температуры плавленія и застыванія органическихъ веществъ замѣчено вообще, что для тѣлъ гомологичныхъ, она возвышается съ увеличеніемъ вѣса частицы. У изологовъ, вмѣстѣ съ увеличеніемъ количества угля относительно водорода, точка плавленія, по видимому, также возвышается. При этомъ необходимо замѣтить, что иногда, и преимущественно для тѣлъ меньшей сложности, встрѣчаются рѣзкія исключенія изъ перваго правила: напримѣръ, муравейная кислота застываетъ около—1°, уксусная—около+16°, а бутириновая—ниже—20°.—Довольно интересныя отношенія, касающіяся температуры застыванія, встрѣчаются, по видимому, между нѣкоторыми настоящими изомерами (§ 44); судя по аналогіи, настоящій бутильный алкоголь долженъ превращаться въ твердое состояніе лишь при температурѣ весьма низкой, но существуетъ изомеръ его, способный сохранять кристаллической видъ, даже при температурѣ лежащей около+20°. Весьма малое количество примѣси иногда имѣетъ значительное вліяніе на способность веществъ сохранять твердое состояніе: только что названный изомеръ бутильнаго алкоголя, также какъ и фенолъ (фениловый алкоголь), имѣющій въ чистомъ состояніи, при температурѣ около +30°, кристаллическій видъ, остаются жидкими при 0°, какъ скоро есть въ нихъ слѣды воды; подобнымъ же образомъ малая примѣсь воды къ уксусной кислотѣ дѣлаетъ ее весьма трудно застывающею.

Ко всему сказанному нужно прибавить, что температура плавленія и застыванія, въ большинствѣ случаевъ, не бываетъ одна и та же, и что есть не мало случаевъ, при которыхъ вещество можетъ быть охлаждено ниже

температуры застыванія и не застываетъ: вода можетъ быть, при извѣстныхъ условіяхъ, охлаждена ниже 0° не замерзая, растворы солей могутъ быть пересыщены и т. п. Далѣе, какъ температура плавленія, такъ и температура застыванія измѣняются съ измѣненіемъ давленія: увеличеніе давленія повышаетъ ихъ, какъ скоро при переходѣ тѣла, изъ твердаго состоянія въ жидкое, объемъ его увеличивается. Извѣстно, что исключеній изъ этого послѣдняго правила мало, и самое рѣзкое и важное изъ нихъ представляетъ вода.—Выше замѣчено было, что для тѣлъ твердыхъ и жидкихъ, съ повышеніемъ температуры вообще увеличивается быстрота расширенія; но кромѣ того, въ моментъ перехода веществъ изъ твердаго состоянія въ жидкое, обыкновенно происходитъ весьма значительное увеличеніе объема.

Температура кипѣнія. 89. Зависимость температуры кипѣнія веществъ отъ ихъ состава представляетъ правильности довольно опредѣленныя, но и здѣсь еще не открыто общаго закона. Обыкновенно берутъ температуры кипѣнія подъ давленіемъ въ 760 миллиметровъ, но нѣтъ причины думать, чтобы это, такъ называемое, нормальное давленіе было то, при которомъ законъ, управляющій отношеніями температуры и кипѣнія къ составу, выражался всего проще,—чтобы различныя вещества, во время кипѣнія подъ этимъ постояннымъ давленіемъ, находились въ аналогичныхъ, соотвѣтствующихъ состояніяхъ. Кромѣ того, опыты показали, что температура кипѣнія, также какъ температура плавленія, зависитъ отъ побочныхъ причинъ,—отъ молекулярныхъ вліяній тѣлъ, находящихся въ прикосновеніи съ кипящимъ веществомъ. Нѣкоторыя жидкости могутъ, даже въ обыкновенныхъ сосудахъ, быть нагрѣты до температуры выше той, при которой ихъ паръ производитъ давленіе превышающее нормальное давленіе атмосферы; въ такихъ случаяхъ сотрясеніе, введеніе въ массу жидкости твердыхъ веществъ или пузырьковъ газа, обыкновенно вдругъ производитъ обильное отдѣленіе паровъ. Нѣкоторыя жидкія или расплавленныя вещества, находясь окруженными со всѣхъ сторонъ другими жидкостями, могутъ быть, не застывая, охлаждены значительно ниже точки застыванія, или на-

грѣты гораздо выше температуры кипѣнія и не кипятъ (Dufour).

Сравнивая точки кипѣнія разныхъ органическихъ веществъ, приходятъ къ заключенію, что вещества болѣе простаго состава, кипятъ легче: въ гомологичныхъ рядахъ, усложненіе состава на CH_2, сопровождается, въ большей части случаевъ, возвышеніемъ температуры кипѣнія на 12°, 15°, 19° или около того. Разность эта для каждаго гомологичнаго ряда обыкновенно бываетъ постоянна. Натура составныхъ частей и относительное количество ихъ, также оказываетъ опредѣленное вліяніе на температуру кипѣнія: вообще замѣчено, что увеличеніе количества углерода и кислорода, когда количество другихъ составныхъ частей не измѣняется, повышаетъ точку кипѣнія, увеличеніе количества водорода, напротивъ, понижаетъ её. Аналогичные элементы, замѣняя одинъ другой, дѣйствуютъ на температуру кипѣнія опредѣленнымъ образомъ: напримѣръ, хлористыя соединенія кипятъ легче бромистыхъ, бромистыя—легче іодистыхъ. Химическое строеніе имѣетъ также извѣстное вліяніе на точку кипѣнія: метамеры и изомеры кипятъ обыкновенно при различныхъ температурахъ. Тѣла, содержащія одинаковое количество паевъ углерода кипятъ труднѣе, если всѣ эти паи соединены между собою непосредственно, и—легче, когда они связаны многоатомными паями другихъ элементовъ.

Вообще, если сравнивать аналогичныя тѣла, то одинаковому различію состава или химическаго строенія, соотвѣтствуютъ одинаковыя разности точекъ кипѣнія. Понятно, что это послѣднее правило имѣетъ часто весьма важное практическое значеніе.—Надобно также замѣтить, что здѣсь приблизительно справедливо правило, подобное высказанному выше относительно удѣльныхъ объемовъ: при двойныхъ разложеніяхъ, сумма температуръ кипѣнія дѣйствующихъ тѣлъ приближается къ суммѣ температуръ кипѣнія тѣлъ происходящихъ.

Правила эти, однакоже, приблизительно справедливы не для всѣхъ органическихъ веществъ; такъ, напримѣръ, въ гомологичномъ рядѣ двуатомныхъ алкоголей (гликоловъ) точка кипѣнія не возвышается съ усложненіемъ

частицы на CH_2, а, напротивъ, понижается—для нѣкоторыхъ членовъ на 5^0, для другихъ—на 7^0 и 8^0. Если подобныя исключенія до сихъ поръ еще рѣдки, то легко быть можетъ, что это зависитъ только отъ недостатка наблюденій, относящихся къ тѣламъ высшей атомности. Во всякомъ случаѣ, оно достаточно указываетъ на то, какъ еще мало походятъ найденныя правильности на настоящій законъ.

Особеннаго вниманія, и преимущественно въ практическомъ отношеніи, заслуживаетъ также то обстоятельство, что нѣкоторыя смѣси не могутъ быть раздѣлены перегонкой: смѣсь частицы бромистаго эфилена ($C_2H_4Br_2$) съ частицей бромистаго пропилена ($C_3H_6Br_2$) обладаетъ постоянною точкою кипѣнія, лежащею между точками кипѣнія обоихъ веществъ, взятыхъ въ чистомъ состояніи (Bauer); смѣсь виннаго алкоголя съ углесѣрою, содержащая $8^0/_0$ послѣдняго тѣла, перегоняется не раздѣляясь, а если большее количество углесѣры смѣшать съ небольшимъ количествомъ алкоголя, и перегонять, то не смотря на то, что температура кипѣнія углесѣры значительно ниже температуры кипѣнія алкоголя, этотъ послѣдній успѣваетъ перегнаться весь прежде чѣмъ перешло все количество жидкости; такимъ образомъ въ извѣстный моментъ перегонки, въ остаткѣ получается чистая углесѣра (Berthelot). По всей вѣроятности и раздѣленіе многихъ другихъ смѣсей не можетъ быть достигнуто перегонкой.

Теплоемкость.

90. За исключеніемъ постоянныхъ газовъ (см. слѣд. §.), одинаковыя по вѣсу количества веществъ требуютъ различнаго количества теплоты, для возвышенія температуры на одно и тоже число градусовъ. Принимая за единицу количество тепла, возвышающее на 1^0 температуру единицы, по вѣсу воды, сравниваютъ съ нимъ количества теплоты, возвышающія на 1^0 температуру вѣсовой единицы другихъ тѣлъ, и эти послѣднія количества тепла называютъ *удѣльною теплотою* или *теплоемкостью* веществъ. Если сравнивать количества теплоты, вызвышающія на 1^0, не температуру равныхъ количествъ по вѣсу, а температуру частичныхъ количествъ сложныхъ тѣлъ,--частичную теплоемкость, то об-

наруживаются нѣкоторыя правильности. Такимъ образомъ замѣчено, для органическихъ тѣлъ аналогичнаго состава, что вообще, съ увеличеніемъ вѣса химической частицы, частичная теплоемкость возрастаетъ, что, при двойныхъ разложеніяхъ, сумма частичныхъ теплоемкостей дѣйствующихъ веществъ приближается къ суммѣ частичныхъ теплоемкостей тѣлъ происходящихъ.

Гораздо важнѣе заключенія, къ которымъ ведутъ наблюденія надъ теплоемкостью элементовъ, взятыхъ въ пайныхъ количествахъ. Зная теплоемкость вѣсовой единицы, и назвавъ её С, находятъ пайную теплоемкость изъ пропорціи:

$$1:C=P:X$$

гдѣ Р вѣсъ пая. Отсюда $X=CP$, т. е. пайная теплоемкость будетъ произведеніе вѣса пая на теплоемкость единицы. Опыты показали, что пайная теплоемкость элементовъ взятыхъ въ твердомъ состояніи приблизительно одна и таже (около 6). Прежде полагали, что пай нѣкоторыхъ элементовъ обладаетъ теплоемкостью вдвое меньшею, но нынѣ уже, для многихъ изъ нихъ, есть и химическіе доводы, требующія удвоенія пая,—говорящіе въ пользу многоатомности этихъ элементовъ. Такимъ образомъ, пайная теплоемкость сдѣлалась важнымъ пособіемъ при сужденіи о настоящей величинѣ пая элементовъ, а удвоеніе многихъ паевъ, доставивъ возможность приложить къ тѣламъ минеральнымъ обобщенія, выработанныя въ органической химіи, помогло окрѣпнуть убѣжденію, что законы химическихъ явленій, какъ для органическихъ, такъ и минеральныхъ веществъ, одни и тѣже.

Неравенство теплоемкостей эквивалентныхъ количествъ аналогичныхъ сложныхъ тѣлъ, и равенство теплоемкостей такихъ же количествъ сходныхъ элементовъ, можетъ считаться указаніемъ на то, что между послѣдними существуютъ отношенія другаго рода, нежели между первыми, хотя вѣсъ пая въ группѣ аналогичныхъ элементовъ иногда измѣняется также правильно, какъ и

вѣсъ эквивалентныхъ количествъ сложныхъ тѣлъ въ какомъ либо опредѣленномъ рядѣ.

Ко всему сказанному, можно прибавить, что теплоемкость веществъ вообще увеличивается съ возвышеніемъ температуры и что, быть можетъ, упомянутыя правильности выразились бы яснѣе, еслибы извѣстно было какія температуры, при опредѣленіи теплоемкостей, должны считаться соотвѣтствующими для различныхъ веществъ.

Скрытая теплота.

91. Въ предъидущемъ параграфѣ не было упомянуто, что теплоемкость находится въ опредѣленномъ отношеніи къ измѣненію претерпѣваемому объемомъ вещества, подлежащаго перемѣнѣ температуры. Тамъ, гдѣ это измѣненіе объема значительно, какъ напримѣръ, у тѣлъ газообразныхъ, теплоемкость значительно измѣняется, смотря потому расширяется ли газъ свободно при возвышеніи температуры, или онъ удерживается въ прежнемъ объемѣ; т. е.—какъ говорятъ—находится ли онъ подъ *постояннымъ давленіемъ* или при *постоянномъ объемѣ.* При послѣднемъ условіи, теплоемкость бываетъ меньше, и разность этихъ двухъ теплоемкостей представляетъ то количество теплоты, которая, при первомъ условіи, не производя возвышенія температуры, является причиною увеличенія объема, это будетъ *скрытая теплота расширенія* (*) Понятіе это вполнѣ уясняется ме-

---

(*) Величина дѣйствія силы выражается количествомъ работы, которую сила производитъ, и такъ какъ работа можетъ быть всегда сравнена съ поднятіемъ извѣстной тяжести на опредѣленную высоту, то за единицу работы обыкновенно принимаютъ *килограмметръ* т. е. поднятіе одного килограмма на высоту одного метра. Если извѣстное количество работы напр. паденіе опредѣленной тяжести съ опредѣленной высоты, употребляется для того, чтобы поднять другую тяжесть, то, какъ извѣстно, количество получаемой работы почти всегда бываетъ, *по видимому*, менѣе количества работы употребленной; на самомъ же дѣлѣ, во всѣхъ подобныхъ случаяхъ, кромѣ той получаемой работы, которая прямо можетъ быть измѣрена, развиваются еще теплота или электричество т. е. часть работы переходитъ въ новую форму, которая проявляется не движеніемъ тѣла въ пространствѣ, но представляетъ, безъ сомнѣнія, особый родъ движенія матеріи внутри массы тѣла. Такимъ образомъ работа лишь видоизмѣняется, никогда не тратясь, что и составляетъ *законъ сохраненія силъ.* Прямыми опытами доказано, что вездѣ, гдѣ расходуется около

ханическою теоріею тепла (см. сноску): при нагрѣваніи подъ постояннымъ объемомъ остается въ экономіи та работа, которая, при нагрѣваніи подъ постояннымъ давленіемъ, выражается расширеніемъ и несетъ названіе *внѣшней работы*. При сообщеніи теплоты газамъ, находящимся подъ постояннымъ давленіемъ, часть ея идетъ на то измѣненіе состоянія вещества, которое проявляется возвышеніемъ температуры, другая—выражается въ видѣ наружной работы. Скрытая теплота расширенія, очевидно, будетъ ничто иное, какъ переходъ извѣстной части работы изъ формы термической въ другую форму.— При сообщеніи теплоты тѣламъ, въ которыхъ частицы обнаруживаютъ извѣстное сцѣпленіе, часть тепла переходитъ еще въ такъ называемую *внутреннюю работу*, уменьшающую это сцѣпленіе и приближающую тѣло къ состоянію совершеннаго газа, при которомъ сцѣпленіе=0. — Если состояніе постоянныхъ газовъ и не вполнѣ подходитъ къ такому идеально-совершенному газообразному состоянію, то тѣмъ не менѣе они близки къ нему, и внутренняя работа можетъ считаться для нихъ не существующею. Понятно, что въ такомъ предположеніи, при нагрѣваніи одного и того же количества газа до одной и той же температуры, одинъ разъ—подъ постояннымъ давленіемъ, другой—подъ постояннымъ объемомъ, останется, въ послѣднемъ случаѣ, сохраненнымъ все количество теплоты производящее, въ первомъ случаѣ, наружную работу. Но работа эта можетъ быть измѣрена, и при выраженіи ея въ единицахъ работы, а теплоты, оставшейся въ экономіи, въ единицахъ теплоты,—между обоими числами должно быть получено отношеніе, отвѣчающее механическому эквиваленту теплоты. Такія опредѣленія дѣй-

---

425 единицъ (килограмметровъ) работы, не производя никакого дѣйствія кромѣ термическаго, развивается единица (calorie) тепла т. е. количество способное возвысить на 1° температуру одного килограмма воды. Это постоянное отношеніе носитъ названіе *механическаго эквивалента теплоты*; воззрѣніе же на теплоту какъ работу, съ его слѣдствіями, составляетъ механическую теорію теплоты (см. Verdet, Exposé de la théorie mécanique de la chaleur).

ствительно сдѣланы, и дали для этого эквивалента цифру тожественную съ найденною прямыми опытами.— Любопытно также заключеніе къ которому ведетъ механическая теорія тепла, если принять въ расчетъ коэффиціентъ расширенія газовъ равный для 1°, какъ было указано выше,=1/273. При опредѣленной температурѣ, газъ производитъ опредѣленное давленіе, и можетъ быть разсматриваемъ, какъ запасъ силы, измѣняющійся пропорціонально температурѣ: онъ увеличивается и давленіе возрастаетъ для каждаго градуса на 1/273.—Ясно, что при пониженіи температуры до—273°, запасъ силы сдѣлается=0, и газъ не будетъ болѣе производить давленія, не будетъ имѣть стремленія расширяться (Verdet).—Температура 273°, несетъ названіе *абсолютнаго нуля* температуры.

Нужно прибавить ко всему сказанному, что выводъ объ отсутствіи внутренней работы въ тѣлахъ газообразныхъ вообще справедливъ только приблизительно, но приближеніе это весьма значительно для газовъ постоянныхъ, между тѣмъ какъ, для газовъ способныхъ быть превращенными въ жидкости, являются, напротивъ, большія уклоненія.

92. Въ тѣлахъ не газообразныхъ, между частицами вещества, существуетъ сцѣпленіе—зависимость, вслѣдствіе которой частицы, или удерживаются въ опредѣленномъ взаимномъ положеніи (въ твердыхъ тѣлахъ), или, двигаясь болѣе или менѣе свободно одна около другой, оказываютъ однакоже извѣстное сопротивленіе при удаленіи ихъ другъ отъ друга (въ жидкостяхъ капельныхъ). Чтобы побѣдить эту зависимость частицъ, нужна опредѣленная внутренняя работа, нужно употребленіе извѣстнаго количества теплоты. Такимъ образомъ, при нагрѣваніи, тѣла переходятъ изъ твердаго состоянія въ жидкое—плавятся, изъ жидкаго состоянія въ газообразное—испаряются, при чемъ опредѣленное количество работы, сообщенное частицамъ вещества, теряетъ свою термическую форму, дѣлается *скрытою теплотою плавленія* или *скрытою теплотою испаренія.* Отношенія первой къ составу веществъ пока еще не замѣчено, что же касается второй, то есть нѣкоторыя указанія на то,

что она возрастаетъ вмѣстѣ съ возвышеніемъ точки кипѣнія. Очевидно, что для тѣлъ жидкихъ и твердыхъ, также какъ и для тѣлъ газообразныхъ, должна существовать еще скрытая теплота расширенія,—теплота, переходящая въ наружную работу, но наблюденій относящихся къ этому предмету не существуетъ.

Только при знакомствѣ съ механическимъ значеніемъ теплоты, уясняется вполнѣ, какъ это видно изъ сказаннаго, понятіе о теплоемкости. Между тѣмъ, какъ теплота, сообщаемая свободно расширяющемуся, совершенному газу, частію производитъ наружную работу, частію возвышаетъ температуру, теплота, сообщаемая твердому или жидкому тѣлу (также свободно расширяющемуся, какъ это бываетъ обыкновенно), производитъ три дѣйствія:—наружную работу, возвышеніе температуры и работу внутреннюю Понятно, что если и необращать здѣсь вниманія на первую, то, тѣмъ не менѣе, въ понятіи о теплоемкости веществъ, заключается понятіе о количествѣ тепла, нужнаго для полученія двухъ различныхъ результатовъ—возвышенія температуры и внутренней работы. Отношеніе между количествомъ тепла, переходящаго въ послѣднюю и между натурою веществъ, вообще остается неизвѣстнымъ; но есть основанія полагать, что количество тепла собственно производящаго возвышеніе температуры одинаково для всѣхъ тѣлъ, взятыхъ въ равныхъ количествахъ по вѣсу. Принимая во вниманіе это послѣднее обстоятельство и равенство пайныхъ теплоемкостей твердыхъ элементовъ (см. § 90) приходится заключить, что чѣмъ больше вѣсъ пая элементовъ, тѣмъ менѣе внутренняя работа, происходящая въ нихъ, при нагрѣваніи до одной и той же температуры.

Калорическія явленія при химическихъ реакціяхъ.

93. Кромѣ термическихъ отношеній, обнаруживаемыхъ веществами въ то время, когда онѣ остаются неизмѣненными химически, весьма важные факты представляютъ термическія явленія, имѣющія мѣсто при химическомъ превращеніи тѣлъ: въ то время, какъ, происходитъ химическое дѣйствіе всегда отдѣляется или поглощается теплота. Сдѣлано весьма много опредѣленій относящихся къ этому предмету, но добытые ими факты могутъ считаться только приблизительными, такъ

какъ опыты сопряжены здѣсь съ различными затрудненіями, и прямые результаты ихъ требуютъ различныхъ поправокъ, для которыхъ не всегда есть данныя. Понятно, напримѣръ, что можетъ обнаруживаться менѣе или болѣе тепла, чѣмъ сколько производится его реакціею; случай этотъ будетъ имѣть мѣсто, если вещество, образовавшееся при реакціи, потребуетъ, для сохраненія свойственнаго ему состоянія при той температурѣ, какую имѣли реагирующія тѣла, болѣе или менѣе теплоты, нежели сколько нужно было для этихъ послѣднихъ: если два вещества находившіеся въ растворѣ соединились. и происшедшее соединеніе осадилось въ твердомъ видѣ, то къ количеству теплоты, произведенному реакціей, присоединится еще та теплота, которая въ растворѣ, поддерживая тѣла въ жидкомъ состояніи, была скрытою. Для измѣренія количества теплоты, отдѣляющагося или поглощающагося при реакціи между опредѣленными количествами веществъ, принимаютъ за единицу количество ея, способное нагрѣть на 1° опредѣленную единицу, по вѣсу, воды. Нѣкоторыя изъ числовыхъ данныхъ, полученныхъ такимъ образомъ, ведутъ съ нѣкоторою вѣроятностью, къ заключеніямъ, которыя стоятъ быть замѣченными; а именно: тепловыя явленія, сопровождающія образованіе сложнаго вещества бываютъ равны и противоположны тѣмъ, которыя имѣютъ мѣсто при его разложеніи; будетъ ли происходить образованіе сложнаго вещества съ разу, или предшедствуетъ ему образованіе другихъ менѣе сложныхъ тѣлъ, которыя потомъ слагаются въ это сложное вещество,— количество тепла, отдѣляющагося или поглощающагося, остается одно и тоже; при сложныхъ химическихъ процессахъ, гдѣ учавствуютъ и гдѣ получаются въ результатѣ нѣсколько веществъ, окончательный термическій результатъ слагается изъ всѣхъ частныхъ термическихъ явленій, сопровождающихъ разложеніе и образованіе тѣхъ веществъ, которыя дѣйствительно разлагаются и образуются во время реакціи.—Что касается собственно углеродистыхъ соединеній, то наблюденія надъ ними относятся почти исключительно къ количеству теплоты развивающейся при ихъ горѣніи. При этомъ, между прочимъ, найдено, что для углеводородовъ, количество теп-

лоты, развивающейся при горѣніи равнаго ихъ количества, вообще уменьшается по мѣрѣ возрастанія вѣса частицы; для тѣлъ гомологичныхъ, содержащихъ кислородъ, это количество возрастаетъ вмѣстѣ съ увеличеніемъ вѣса частицы, и, вообще, вещества тѣмъ болѣе развиваютъ теплоты при горѣніи, чѣмъ менѣе онѣ содержатъ кислорода относительно другихъ составныхъ частей.

Термо-химическая теорія. Отношеніе между теплотою и химизмомъ.

94. Термическія явленія, сопровождающія химическія превращенія, повели къ нѣкоторымъ интереснымъ соображеніямъ, касающимся связи между ними и силою химическаго сродства. Вещество, способное входить въ соединеніе, можетъ быть разсматриваемо какъ содержащее опредѣленное и, при постоянной температурѣ, постоянное количество внутренней работы. Если вещество вступаетъ въ химическое дѣйствіе, то количество внутренней работы въ немъ измѣняется, и является въ термической формѣ. Если оно убываетъ, то происходитъ отдѣленіе теплоты, если же оно, на оборотъ, прибываетъ, то теплота поглощается. Такое предположеніе даетъ право, по количеству теплоты, отдѣляющейся или поглощающейся при химическихъ дѣйствіяхъ, судить объ измѣненіи количества внутренней работы. Во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ количество внутренней работы, при соединеніи, убываетъ, вещества оказываютъ стремленіе соединяться, и выдѣленіе теплоты въ такихъ случаяхъ можетъ служить мѣриломъ сродства. При разложеніи такихъ соединеній происходитъ соотвѣтственное поглощеніе теплоты. Въ рѣдкихъ случаяхъ бываетъ однако и на оборотъ: вещества не соединяются прямо, а соединенныя косвенными способами, даютъ соединенія, которыя, разлагаясь, выдѣляютъ теплоту. Въ такихъ соединеніяхъ, составныя части обладаютъ количествомъ внутренней работы большимъ того, которое онѣ содержатъ въ свободномъ видѣ, и образованіе такихъ соедненій должно сопровождаться поглощеніемъ теплоты. Напримѣръ, при сожиганіи опредѣленнаго количества какого либо вещества въ закиси азота, отдѣляется болѣе теплоты, чѣмъ при его сожиганіи въ кислородѣ такъ, что часть теплоты должна здѣсь считаться происходящею отъ разложенія азотистой закиси (сравн. § 93); въ самомъ

дѣлѣ, закись азота не образуется прямымъ соединеніемъ составныхъ частей своихъ, а образованіе ея не прямыми путями сопровождается поглощеніемъ теплоты.—

Воззрѣнія эти еще не обобщены достаточно, но въ будущемъ, и особенно тогда, когда примѣнено будетъ къ нимъ понятіе о химическомъ строеніи веществъ, онѣ обѣщаютъ пріобрѣсти значительный интересъ. Уже и нынѣ, основываясь на нихъ и руководясь термическими явленіями, удавалось дѣлать замѣчательныя, и подтверждавшіеся опытами, заключенія о тѣхъ химическихъ реакціяхъ, какія можно ожидать между различными веществами (см. Thomsen. Die Grundzüge eines thermochemischen System's).

Сцѣпленіе. Волосность.

95. Между частичками твердыхъ или жидкихъ веществъ существуетъ, какъ извѣстно, и какъ уже замѣчено выше, опредѣленная связь, называемая сцѣпленіемъ,—та связь, которая побѣждается внутреннею работою при плавленіи и испареніи. Дѣйствіе сцѣпленія, какъ и вообще дѣйствіе молекулярныхъ силъ, замѣчается только на разстояніяхъ безконечно малыхъ, напримѣръ, для твердыхъ веществъ—лишь тогда, когда онѣ плотно прилегаютъ одно къ другому поверхностями чрезвычайно тщательно пришлифованными. Въ твердыхъ тѣлахъ, сцѣпленіе удерживаетъ частички въ опредѣленномъ и, при постоянныхъ условіяхъ, постоянномъ положеніи относительно другъ друга, въ жидкостяхъ капельныхъ сцѣпленіе противится раздѣленію частичекъ, но мало препятствуетъ движенію одной изъ нихъ около другой. Для разныхъ жидкостей, дѣйствіе силы сцѣпленія, какъ въ томъ такъ и въ другомъ отношеніи, бываетъ не одинаково. Въ тоже время, между извѣстными жидкостями и твердыми тѣлами также можетъ обнаруживаться сцѣпленіе, условливающее явленіе увлаженія поверхности или прилипанія. Такимъ образомъ, если волосная трубка погружается въ жидкость, способную увлажить ея стѣнки, то вслѣдствіе прилипанія и сцѣпленія, жидкость поднимается до большей или меньшей высоты, которая, при одинаковой температурѣ, постоянна для одной и той же жидкости и трубки. При одинаковомъ радіусѣ трубки, высота поднятія жидкостей можетъ ве-

сти къ заключенію о величинѣ сцѣпленія между ихъ частичками. Такъ какъ высота поднятія для одной и той же жидкости, но разныхъ трубокъ, при одинаковой температурѣ, обратно пропорціональна радіусу трубокъ, то произведеніе радіуса трубки на высоту поднятія, для каждой жидкости, при одной и той же температурѣ, есть величина приблизительно постоянная—такъ называемый коэффиціентъ сцѣпленія. Возвышеніе температуры уменьшаетъ коэффиціентъ сцѣпленія. Между коэффиціентомъ сцѣпленія и составомъ замѣчена нѣкоторая связь: если сравнивать произведеніе изъ коэффиціента сцѣпленія на удѣльный вѣсъ и на вѣсъ химической частицы вещества названное *частичнымъ сцѣпленіемъ* (Менделеевъ) то оказывается, что въ гомологичныхъ рядахъ, частичное сцѣпленіе увеличивается съ увеличеніемъ вѣса частицы.

Большая или меньшая склонность частицъ къ движенію другъ около друга, условливается большею или меньшею подвижностью капельныхъ жидкостей, часто составляющею важный наглядный признакъ.

Особый родъ явленія, примыкающій къ подвижности, будетъ транспирація жидкостей,—быстрота истеченія ихъ сквозь тонкія трубки подъ одинаковымъ, опредѣленномъ давленіемъ, и при одинаковой температурѣ. Опыты показали (Poiseuille, Hagen, Graham), что для смѣсей различныхъ капельныхъ жидкостей, напр. воды и алкоголя, воды и азотной кислоты и проч. наименьшей быстротѣ истеченія, обыкновенно отвѣчаетъ опредѣленное паевое отношеніе между количествами обѣихъ жидкостей.

Гораздо проще отношеніе касающееся скорости истеченія газовъ изъ тонкихъ отверстій. Составъ не имѣетъ здѣсь вліянія: подъ одинаковымъ давленіемъ, квадраты скоростей истеченія различныхъ газовъ обратно пропорціальны ихъ плотностямъ. Основываясь на этомъ, скоростью истеченія пользуются для опредѣленія плотности газовъ.

96. Вещества капельно-жидкія, не дѣйствуя другъ на друга химически, могутъ однакоже смѣшиваться, или во всѣхъ пропорціяхъ, или такъ, что для количества Раствореніе.

одного изъ нихъ, по отношенію къ количеству другаго, существуетъ, для опредѣленной температуры, опредѣленный maximum. Такимъ же образомъ относятся между собою газы или пары. Словомъ, какъ капельныя жидкости такъ и газы могутъ взаимно растворяться. Капельножидкія тѣла, дѣйствуя на газы или на твердыя вещества, способны, во многихъ случаяхъ, усвоивать первымъ и вторымъ капельно-жидкое состояніе: онѣ поглощаютъ газы и растворяютъ твердыя тѣла. Для твердыхъ тѣлъ, также какъ и при взаимномъ раствореніи жидкостей, существуетъ обыкновенно опредѣленный maximum, измѣняющійся съ измѣненіемъ температуры; а количество поглощаемыхъ газовъ условливается температурой и тѣмъ давленіемъ, которое растворяющійся газъ произвелъ бы находясь одинъ въ томъ пространствѣ, гдѣ онъ заключенъ.—Явленія растворенія, по тѣмъ случаямъ въ особенности, гдѣ жидкости, не дѣйствуя другъ на друга химически, растворяются взаимно во всѣхъ пропорціяхъ, приближаются къ смѣщенію чисто механическому, при которомъ между частицами смѣшиваемыхъ веществъ нѣтъ никакого дѣйствія, но, съ другой стороны, опредѣленный maximum растворяющагося вещества, и сопряженный съ раствореніемъ переходъ веществъ изъ твердаго или газообразнаго состоянія въ капельно-жидкое, или изъ жидкаго въ парообразное, напоминаетъ явленія химизма. Раствореніе, однакоже, отличается отъ послѣдняго измѣнчивостью пропорцій, ихъ зависимостью отъ физическихъ условій и постепенностью, съ которой пропорціи эти измѣняются, и которыя совершенно удаляются отъ опредѣленныхъ, постоянныхъ (пайныхъ) пропорцій, составляющихъ непремѣнное условіе всѣхъ химическихъ явленій. Оно удаляется отъ послѣднихъ также и тѣмъ, что растворенныя вещества сохраняютъ, въ значительной степени, многія изъ своихъ свойствъ. Вообще, впрочемъ, въ большинствѣ случаевъ, нѣтъ возможности рѣшить сопутствуется ли раствореніе химическимъ дѣйствіемъ или нѣтъ.

Если смѣшать двѣ жидкости, которыя, какъ напримѣръ эфиръ и вода, растворяются взаимно въ опредѣленной пропорціи, то получается два слоя, изъ кото-

рыхъ одинъ будетъ содержать растворъ эфира въ водѣ, а другой—растворъ воды въ эфирѣ.—Въ этомъ случаѣ, какъ и въ другихъ, справедливо отличить растворяемое вещество отъ растворяющаго; второе будетъ то, которое, безъ нарушенія однородности раствора, можетъ быть прибавлено къ нему во всякой пропорціи. Изъ двухъ слоевъ, которые могутъ быть получены при взаимномъ раствореніи жидкостей, каждый содержитъ, для опредѣленной температуры, опредѣленное количество обоихъ веществъ. Если же растворимость увеличивается, напримѣръ, вслѣдствіе возвышенія температуры, то она можетъ дойти до того, что составъ обоихъ слоевъ сдѣлается одинаковъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ уничтожается причина ихъ отдѣльнаго существованія: весь растворъ дѣлается однороднымъ, и жидкости способны будутъ смѣшиваться во всѣхъ пропорціяхъ.

Случай аналогичный послѣднему представляетъ взаимное отношеніе совершенныхъ газовъ: они смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ; между тѣмъ какъ пары, напротивъ, могутъ примѣшиваться къ газамъ только въ опредѣленномъ количествѣ, возрастающемъ съ возвышеніемъ температуры.

97. Растворимость газовъ въ капельныхъ жидкостяхъ, условливаясь натурою жидкости и газа, зависитъ, какъ сказано выше, отъ температуры и давленія.—Обыкновенно, газы способные превращаться въ капельно-жидкое состояніе болѣе растворимы, чѣмъ газы постоянные; газы содержащіе въ составѣ углеродъ склоннѣе растворяться въ жидкостяхъ углеродистыхъ.—Зависимость между количествами растворяющагося газа и давленіемъ, выражается, въ большинствѣ случаевъ, весьма просто: это количество возрастаетъ пропорціанально давленію или, (что все равно, такъ какъ объемъ газа уменьшается пропорціонально давленію) объемъ растворяющагося газа для всѣхъ давленій одинъ и тотъ же. Вліяніе температуры на количество газовъ, растворяющихся въ капельныхъ жидкостяхъ не подлежитъ простому закону: съ возвышеніемъ температуры количество растворяющагося газа всегда уменьшается, но отношеніе между этимъ уменьшеніемъ и возвышеніемъ температуры различно для различныхъ газовъ и жидкостей. Для выраженія растворимости или поглощаемости газовъ жидко-

стями служитъ коэффиціентъ поглощенія, обозначающій какое количество газа по объему, измѣренному подъ нормальнымъ давленіемъ и температурой (760 м. м. и 0°), поглощается единицей, по вѣсу, жидкости.—

Поглощеніе газовъ жидкостями имѣетъ практическую важность, оно можетъ служить для заключенія о томъ, представлялъ ли изслѣдуемый газъ смѣсь различныхъ газовъ или нѣтъ. Такъ какъ газы растворимы въ различной степени, то составъ смѣси отъ обработыванія ея растворителемъ очевидно долженъ измѣниться.

Что касается растворенія твердыхъ тѣлъ въ капельныхъ жидкостяхъ, то относительно вліянія состава веществъ можно здѣсь замѣтить, что сходство натуры составныхъ частей вещества растворяющаго и растворяемаго, по видимому, вообще способствуетъ растворенію. Напримѣръ, тѣла богатыя кислородомъ, обыкновенно легче растворимы въ водѣ, чѣмъ въ винномъ спиртѣ, въ эфильномъ эфирѣ или въ капельно-жидкихъ углеводородахъ; твердые углеводороды, на оборотъ, легче растворяются въ жидкихъ углеводородахъ, и труднѣе всего въ водѣ. Такимъ образомъ, члены гомологичныхъ рядовъ, по мѣрѣ возрастанія вѣса частицы и увеличенія, вмѣстѣ съ тѣмъ, относительнаго содержанія угля и водорода, становятся менѣе растворимыми въ водѣ, и болѣе растворимыми въ жидкостяхъ богатыхъ углемъ и водородомъ. Возвышеніе температуры, въ значительномъ большинствѣ случаевъ, увеличиваетъ растворимость. Иногда оно почти не имѣетъ вліянія, а въ рѣдкихъ случаяхъ, растворимость, вь извѣстныхъ предѣлахъ, увеличивается съ пониженіемъ температуры. Это послѣднее явленіе, быть можетъ, объясняется переходомъ веществъ въ новыя соединенія напр. въ содержащія другое количество кристаллизаціонной воды и т. п. Нѣкоторыя вещества обнаруживаютъ способность образовать, при извѣстныхъ условіяхъ (медленномъ охлажденіи насыщеннаго раствора, преимущественно—защищеннаго отъ дѣйствія воздуха), *пересыщенные* растворы, содержащіе болѣе раствореннаго тѣла, чѣмъ сколько соотвѣтствуетъ количеству растворяющей жидкости и температурѣ. Такіе растворы, при сотрясеніи, смѣшиваніи, особенно же

въ прикосновенiи съ кристалломъ того самого тѣла, которое находится въ растворѣ, быстро выдѣляютъ весь избытокъ его. Къ сказанному можно прибавить, что въ большинствѣ случаевъ, при растворенiи, происходитъ уменьшенiе объема: объемъ раствора бываетъ менѣе суммы объемовъ растореннаго и растворившаго веществъ. Замѣчено также, что при смѣшенiи насыщенныхъ растворовъ одного и того же вещества, въ двухъ различныхъ, но взаимно вполнѣ растворяющихся жидкостяхъ, большая или меньшая часть растворенннаго тѣла выдѣляется.

Весьма интересно влiянiе растворенныхъ веществъ на упругость пара, выдѣляющагося изъ водныхъ растворовъ и на температуру замерзанiя послѣднихъ. Вообще упругость пара уменьшается, и температура замерзанiя понижается, съ увеличенiемъ количества растворенннаго вещества, но уменьшенiе и пониженiе являются пропорцiональными этому количеству, для однѣхъ веществъ, тогда, когда считать ихъ растворенными въ безводномъ состоянiи, для другихъ—только въ такомъ случаѣ, если эти вещества разсматриваются содержащимися въ растворахъ въ видѣ соединенiй съ кристаллизацiонной водою (Vüllner, Rüdorff).—Уменьшенiе упругости пара, выдѣляющагося изъ нѣкоторыхъ растворовъ содержащихъ два тѣла химически-недѣйствующiя другъ на друга, не представляетъ суммы тѣхъ пониженiй упругости, которыя производятся каждымъ изъ веществъ взятымъ отдѣльно,— обстоятельство указывающее на то, что тѣла химически другъ на друга не дѣйствующiя, тѣмъ не менѣе, находясь растворѣ, взаимно влiяютъ одно на другое (Wüllner).

98. Если приводятся въ сообщенiе пространства, наполненныя различными газами, или приходятъ въ прикосновенiе слои жидкостей или растворовъ, способныхъ растворяться взаимно, то газы или жидкости постепенно сами собою смѣшаваются. Явленiе это несетъ вообще названiе *диффузiи*. Смотря по натурѣ диффундирующихъ веществъ, диффузiя происходитъ съ различной скоростью, которая обыкновенно возврастаетъ съ возвышенiемъ температуры. Различiемъ быстроты, съ которой диффундируютъ различные газы, пользуются для отличiя

Диффузiя. Дiализъ. Осмозъ.

смѣсей газовъ отъ газовъ химически-однородныхъ; понятно, что если смѣсь оставить диффундировать, то составъ ея (также какъ и при обработкѣ смѣси газовъ растворителями, см. § 97) измѣнится.

Если слой раствора твердаго вещества приводится въ прикосновеніе съ слоемъ той самой жидкости, которая служила растворяющимъ средствомъ, то ясно, что здѣсь, собственно говоря, будетъ диффундировать твердое тѣло въ однородной жидкости. Смотря по натурѣ твердаго вещества, диффузія можетъ происходить съ различной быстротой, и если растворъ содержалъ, напримѣръ, два твердыхъ тѣла, одаренныхъ не одинаковою способностью диффузіи въ употребленной жидкости, то такимъ образомъ, одно вещество, до извѣстной степени, можетъ быть отдѣлено отъ другаго. Напримѣръ, если налить въ высокой сосудъ водянаго раствора, заключающаго хлористый калій и хлористый натрій, а сверхъ него—слой чистой воды, то, чрезъ нѣсколько времени, обѣ соли проникнутъ до верхнихъ слоевъ жидкости, но количество ихъ, въ этихъ слояхъ, будетъ различно: хлористаго калія, который диффундируетъ быстрѣе, будетъ въ нихъ больше, чѣмъ хлористаго натрія. Подобное же явленіе имѣетъ мѣсто, если растворъ вещества приводится въ прикосновеніе не съ жидкостью, а съ студенистою массой. Студень проникается веществомъ мало по малу, и смотря по натурѣ диффундирующаго вещества, быстрота, съ которою явленіе совершается, бываетъ чрезвычайно различна. Также различна бываетъ способность веществъ, находящихся въ растворѣ, проникать сквозь скважистыя твердыя перегородки—обожженную глину, бумагу, растительный пергаментъ: однѣ вещества проходятъ сквозь нихъ весьма легко, другія весьма мало или не проходятъ вовсе. На этой способности можетъ быть основано не только отдѣленіе тѣлъ, находящихся въ растворѣ, однѣхъ отъ другихъ, но даже и химическое разложеніе нѣкоторыхъ соединеній. Такой способъ отдѣленія веществъ получилъ названіе *діализа* (Graham).—Замѣчательно, что большинство веществъ, легко диффундирующихъ при діализѣ, одарено способностью кристаллизоваться, а тѣла непроникающія сквозь перегородки, напротивъ, обыкновенно являются только въ аморфномъ

видѣ. Основываясь на этомъ Graham называетъ первый родъ вещества *кристаллоидами*, а второй *коллоидами*. Къ числу коллоидовъ принадлежатъ многія, преимущественно весьма сложныя, органическія вещества. По замѣчанію Graham'а, коллоиды обыкновенно способны являться въ двухъ видахъ—растворимомъ въ водѣ и не растворимомъ, свернувшемся, *пектозномъ* состояніи.— Діализируя, напримѣръ, растворъ кремнекислаго натрія въ избыткѣ соляной кислоты, или растворъ, содержащій трехлористое желѣзо съ гидратомъ окиси желѣза, Graham отдѣлилъ, въ первомъ слутаѣ, весь хлористый натрій и соляную кислоту, во второмъ хлористое желѣзо, и получилъ водяные растворы гидрата кремневой кислоты и гидрата окиси желѣза. Растворы эти, при извѣстныхъ условіяхъ, легко свертываются, образуя студенистыя массы: растворенное вещество переходитъ въ нерастворимое, пектозное состояніе.

Явленія зависящія отъ способности скважистыхъ перегородокъ, условливающей діализъ,—способности пропускать въ неравномъ количествѣ вещества, изъ которыхъ одно прикасается къ одной, а другое къ другой сторонѣ перегородки—несутъ вообще названіе *осмоза* или *эндосмоза*. Явленія этого рода имѣютъ мѣсто не только для твердыхъ тѣлъ, находящихся въ растворахъ, какъ это бываетъ при діализѣ, но также и для капельныхъ жидкостей. Неодинаковою проницаемостью животныхъ перепонокъ для воды и алкоголя объясняется, напримѣръ, то обстоятельство, что винной спиртъ, налитой въ пузырь, мало по малу теряетъ воду: эта послѣдняя легче алкоголя проникаетъ сквозь перепонку и постоянно испаряется на ея наружной поверхности.—Что касается газовъ, то быстрота проникновенія ихъ сквозь перегородки возрастаетъ съ уменьшеніемъ ихъ плотности.

Оптическія свойства веществъ. Лучепреломленіе и свѣторазсѣяніе.

99. Свѣтъ, проходящій сквозь вещества, можетъ подвергаться, какъ извѣстно, преломленію и разложенію на цвѣтные лучи. Обыкновенно, вмѣстѣ съ увеличеніемъ преломленія, возрастаетъ и свѣторазсѣяніе—разность между величинами преломленія различныхъ цвѣтныхъ лучей, но это увеличеніе, не идетъ пропорціонально преломленію. Извѣстно, что красные лучи преломляются менѣе,

а фіолетовые болѣе другихъ видимыхъ лучей, но нельзя не упомянуть и о томъ, что существуетъ замѣчательное исключеніе изъ этого общаго правила: въ парахъ іода, фіолетовые лучи преломляются менѣе красныхъ (Roux) Относительно вліянія состава веществъ на лучепреломленіе можно замѣтить, что въ органическихъ веществахъ, оно обыкновенно тѣмъ значительнѣе, чѣмъ больше относительное количество угля, содержащагося въ составѣ этихъ веществъ. Такимъ образомъ, для членовъ одного и того же гомологичнаго ряда, преломленіе возрастаетъ правильно съ усложненіемъ частицы.—Замѣщеніе части водорода кислородомъ иногда не измѣняетъ его. Изомерныя вещества обладаютъ обыкновенно близкою способностью преломленія.—

Плеохроизмъ. Флуоресценція и фосфоресценція.

Нѣкоторыя кристаллическія вещества обнаруживаютъ способность пропускать, по различнымъ направленіямъ, не одинаковые цвѣтные лучи; для другихъ тѣлъ, бываетъ различенъ цвѣтъ лучей отраженныхъ и преломленныхъ. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, цвѣта лучей обоего рода обыкновенно бываютъ дополнительными другъ для друга. Явленіе это, совпадающее обыкновенно съ значительнымъ блескомъ, имѣетъ мѣсто для нѣкоторыхъ органическихъ соединеній (мурексида, платиноціанистыхъ солей и проч.).—Нѣкоторыя тѣла обнаруживаютъ способность дѣлаться самосвѣтящими подъ вліяніемъ лучей свѣта. Свѣтъ издаваемый ими бываетъ обыкновенно меньшей преломляемости нежели тотъ, который вызвалъ явленіе. Это явленіе можетъ быть произведено и лучами наибольшей преломляемости, невидимыми для глаза, лежащими за фіолетовымъ концомъ спектра; они дѣлаются, такимъ образомъ, возбудителями видимыхъ лучей. Если возбужденный свѣтъ изчезаетъ немедленно, какъ скоро возбуждающій пересталъ дѣйствовать, то явленіе называется *флуоресценціею*, (ее обнаруживаютъ, напримѣръ, нѣкоторыя соединенія урана, а изъ органическихъ веществъ,—нѣкоторыя соединенія хинина, эскулинъ и проч.) если же тѣло продолжаетъ свѣтить нѣкоторое время и послѣ того, какъ на него дѣйствовалъ свѣтъ, то способность эта несетъ названіе *фосфоресценціи.*

100. Наиболѣе замѣчательное изъ оптическихъ свойствъ, встрѣчающееся въ нѣкоторыхъ органическихъ соединеніяхъ, есть дѣйствіе ихъ на поляризованный лучъ свѣта,—способность вращать плоскость поляризаціи (*). Существуютъ и твердыя минеральныя тѣла, (кварцъ, хлорнокислый натрій, киноварь и проч.), которыхъ кристаллы одарены этимъ свойствомъ, но растворы этихъ веществъ не дѣйствуютъ на поляризованный лучъ, также не дѣйствуетъ на него напр. и сплавленный, аморфный кремнеземъ. Способность вращенія вѣроятно зависитъ здѣсь отъ красталлическаго сложенія вещества.— Вращеніе плоскости поляризаціи, его отношеніе къ гемиэдріи.

(*) Лучъ свѣта, отраженный подъ острымъ угломъ, или прошедшій сквозь кристаллъ, одаренный способностью двойнаго лучепреломленія, пріобрѣтаетъ особыя свойства, дѣлается поляризованнымъ. При отраженіи, эти свойства являются съ наибольшею полнотою тогда, когда паденіе и отраженіе луча происходило подъ опредѣленнымъ угломъ, различнымъ для различныхъ веществъ, и находящимся въ опредѣленномъ отношеніи къ показателю переломленія этихъ веществъ, а именно—когда отраженный лучъ перпендикуляренъ къ преломленному. Для обыкновеннаго стекла, упомянутый *уголъ поляризаціи* составляетъ съ перпендикуломъ 56°—57°. Плоскость, въ которой находятся лучи падающій и отраженный, называется *плоскостью поляризаціи.* Если лучъ, поляризованный отраженіемъ отъ одного зеркала, падаетъ на другое подъ угломъ поляризаціи, и это второе зеркало поставлено такъ, что плоскость паденія луча отраженнаго совпадаетъ съ плоскостью поляризаціи луча отраженнаго первымъ зеркаломъ, то поляризованный лучъ отражается вторымъ зеркаломъ подобно обыкновенному лучу; если же второе зеркало вращать, не измѣняя угла паденія такъ, чтобы плоскость паденія на второе зеркало перекрещивалась болѣе и болѣе съ плоскостью поляризаціи луча, то лучъ отражаемый вторымъ зеркаломъ слабѣетъ, и наконецъ изчезаетъ вовсе, когда плоскость поляризаціи пересѣкается подъ прямымъ угломъ съ плоскостью паденія на второе зеркало. При поляризаціи луча прохожденіемъ сквозь кристаллы, одаренные способностью двойнаго лучепреломленія также существуетъ опредѣленная плоскость поляризаціи. Если два прозрачныхъ поляризующихъ снаряда поставлены такъ, что плоскости ихъ поляризаціи параллельны, то свѣтъ проходитъ сквозь нихъ, если же одинъ изъ снарядовъ вращать то свѣтъ слабѣетъ, и вовсе перестаетъ проходить, когда плоскости поляризаціи пересѣкутся подъ прямымъ угломъ.

Нѣкоторыя вещества обладаютъ способностью вращать, на большій или меньшій уголъ, вправо или влѣво, плоскость поляризаціи луча, сквозь нихъ проходящаго. Если между двумя поляризующими снарядами (напр. николевыми призмами), поставленными такъ, чтобы плоскости поляризаціи пересѣкались подъ прямымъ угломъ, и лучъ не проходилъ, поставить вещество, вращающее плоскость поляризаціи, то лучъ не будетъ исчезать совершенно потому, что уголъ пересѣче-

Органическія тѣла, обладающія способностью вращенія, напротивъ, обнаруживаютъ ее въ растворахъ; а иногда, какъ напримѣръ сѣрнокислый стрихнинъ—въ кристаллахъ и растворѣ; она принадлежитъ также и многимъ жидкимъ органическимъ соединеніямъ. Здѣсь нѣтъ, слѣдовательно, зависимости между кристаллизацiей и оптической дѣятельностью: послѣдняя гнѣздится въ натурѣ частицъ, и называется поэтому *частичною способностью вращенія* (pouvoir rotatoire moléculaire). При одинаковыхъ условіяхъ, величина вращенія и его направленіе условливаются натурой веществъ, но опредѣленныхъ отношеній между ними и химическимъ составомъ незамѣчено. Оптическая дѣятельность проявляется преимущественно въ веществахъ выработываемыхъ организмами; вещества того же самаго состава и почти одинаковыхъ химичес-

---

нія плоскостей измѣнился, уклонился отъ прямого угла на тотъ уголъ, на который вращающее вещество отклонило плоскость поляризаціи. Теперь, для того чтобъ получить поглощеніе луча, приходится повернуть тотъ снарядъ, на который падаетъ лучъ поляризованный и прошедшій сквозь вращающее вещество, на уголъ, равный углу отклоненія плоскости поляризаціи, произведенному веществомъ. Поворотъ очевидно долженъ быть сдѣланъ вправо или влѣво, смотря потому взято было вправо—или влѣво-вращающее вещество. Таково явленіе для лучей простыхъ, а для бѣлаго, сложнаго луча, оно усложняется вслѣдствіе того, что уголъ вращенія плоскости поляризаціи однимъ и тѣмъ же веществомъ различенъ для различныхъ простыхъ (цвѣтныхъ) лучей, и тѣмъ больше, чѣмъ больше преломляемость луча.—Такимъ образомъ, при бѣломъ лучѣ, полнаго поглощенія свѣта не бываетъ ни прикакомъ положеніи передняго поляризующаго снаряда (анализатора), а происходитъ только поглощеніе изъ него извѣстныхъ лучей, и слѣдовательно, тотъ свѣтъ, который не поглощается, является окрашеннымъ. Это окрашиваніе измѣняется при вращеніи анализатора, и оттѣнки здѣсь являющіеся тѣже какъ въ ньютоновыхъ кольцахъ. Если, при началѣ опыта, оба поляризующіе снаряда—поляризаторъ и анализаторъ были поставлены такъ, что ихъ плоскости поляризацій были параллельны, то для веществъ вращающихъ вправо, цвѣта, измѣняясь, слѣдуютъ одинъ за другимъ, при вращеніи анализатора вправо, въ томъ порядкѣ какъ расположены они въ ньютоновыхъ кольцахъ, начиная отъ периферіи и идя къ центру, а для тѣлъ, вращающихъ влѣво—измѣненіе цвѣтовъ, при такомъ же вращеніи анализатора, идетъ на оборотъ. Надобно еще замѣтить, что для одного и того же вращающаго вещества, уголъ отклоненія плоскости поляризаціи, производимаго этимъ веществомъ, пропорціоналенъ толщинѣ его слоя или, что все равно,—количеству вещества, встрѣчаемаго лучемъ на своемъ пути. Въ растворахъ, очевидно, вращеніе будетъ пропорціонально также концентраціи.

кихъ свойствъ, но полученныя искуственно, синтетическими путями, обыкновенно не дѣйствуютъ на поляризованный лучъ свѣта, между тѣмъ какъ производныя, получаемыя изъ веществъ оптически-дѣятельныхъ, часто и сами обладаютъ этою дѣятельностью, хотя величина ея, и даже направленіе, могутъ быть другія. Температура, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ и примѣсь извѣстныхъ оптически-недѣятельныхъ веществъ, и другія условія могутъ измѣнять величину вращенія и направленіе его, хотя составъ вращающаго вещества остается не измѣненнымъ. Прибавленіе борной кислоты къ раствору обыкновенной (вправо-вращающей) виннокаменной кислоты увеличиваетъ вращеніе; нагрѣваніе виннокаменной кислоты уменьшаетъ ея оптическую дѣятельность, и дѣлаетъ наконецъ направленіе вращенія обратнымъ. Известковая соль правой виннокаменной кислоты, вращающая, въ водяномъ растворѣ, вправо, вращаетъ влѣво, если растворить ее въ соляной кислотѣ. Вращеніе производимое растворами обыкновенной (правой) глюкозы (винограднаго сахара) уменьшается при нагрѣваніи; кромѣ того, свѣжій растворъ ея, приготовленный въ холодѣ, вращаетъ сильнѣе тотчасъ послѣ приготовленія и—слабѣе чрезъ нѣсколько времени.

101. Если вещество оптически-дѣятельное, способно кристаллизоваться, то почти всегда, на его кристаллахъ, присутствуютъ полугранныя (геміэдрическія) плоскости. (*) Такія плоскости являются и на кристалляхъ кварца. Опредѣленному правому или лѣвому положенію геміэдрическихъ плоскостей отвѣчаетъ и опредѣленное направленіе вращенія: кристаллы кварца, вращающіе впра-

(*) Полугранными плоскостями называются тѣ, которыя притупляютъ не всѣ одноимянныя части кристалла, а только половину ихъ. Увеличеніе притупленія этими плоскостями перевело бы кристаллъ въ полугранную форму: изъ куба произойдетъ, напримѣръ, такимъ образомъ правильный тетраэдръ. Если геміэдрія является въ формахъ, принадлежащихъ не къ правильной системѣ, то полугранныя плоскости могутъ являться то на одной, то на другой, противоположной сторонѣ кристалла. Одинъ кристаллъ представляетъ тогда какъ бы отраженіе другаго въ зеркалѣ, ихъ формы будутъ не совмѣщаемы (non superposables) и становится возможнымъ, по положенію полугранныхъ плоскостей, отличать правую и лѣвую геміэдрію.

во, обладаютъ правыми—,а вращающіе влѣво—лѣвыми полугранными плоскостями. Если перекристаллизовать кристаллы вещества, обладающія одинаковой опредѣленной геміэдріей, и если это вещество обнаруживало оптическую дѣятельность только въ кристаллическомъ видѣ, то опять получаются кристаллы съ обѣими геміэдріями. Напротивъ, въ кристаллахъ веществъ, обладающихъ способностью молекулярнаго вращенія, опредѣленному и постоянному направленію послѣдняго, соотвѣтствуетъ опредѣленная постоянная геміэдрія: всѣ кристаллы обыкновенной виннокаменной кислоты постоянно обнаруживаютъ одну и туже геміэдрію.—Здѣсь замѣчательны отношенія, впервые указанныя Pasteur'омъ: для нѣкоторыхъ органическихъ веществъ, напримѣръ, для виннокаменной кислоты существуютъ видоизмѣненія, неотличающіяся составомъ и химическими свойствами, но отличныя по оптической дѣятельности. Кромѣ обыкновенной, правой виннокаменной кислоты, извѣстна лѣвая виннокаменная кислота, вращающая плоскость поляризаціи влѣво, а также еще — и оптически-недѣйствующая виннокаменная кислота, вовсе неимѣющая вліянія на поляризованный лучъ свѣта. Правая и лѣвая виннокаменныя кислоты обнаруживаютъ значительную склонность къ соединенію между собою, и даютъ при этомъ виноградную или паравиннокаменную кислоту, также не дѣйствующую на поляризованный лучъ, но отличную отъ собственно такъ называемой недѣйствующей кислоты и способную снова разлагаться на правую и лѣвую винокаменную кислоты. Кристаллы лѣвой виннокаменной кислолы постоянно обнаруживаютъ лѣвую геміэдрію, между тѣмъ какъ на кристаллахъ недѣйствующей виннокаменной и виноградной кислотъ, полугранныя плоскости не появляются вовсе. Подобныя же отношенія замѣчены и для нѣкоторыхъ другихъ веществъ. И такъ, здѣсь причина различнаго вращенія, и соотвѣтствующей тому геміэдріи гнѣздится въ самыхъ частицахъ вещества: въ нихъ обнаруживается не совмѣстимость, и отсюда, для упомянутыхъ явленій,—названіе *частичной диссиметріи* (dissymétrie moléculaire), данное Pasteur'омъ.

Такимъ образомъ, молекулярная диссиметрія является причиною изомеріи веществъ,—изомеріи весьма тонкой, обнаруживающейся почти только геміэдріей и различіемъ отношеній къ поляризованному лучу. Необходимо замѣтить однакоже, что съ различіемъ оптическимъ соединяются еще иногда и нѣкоторыя отличія въ степени растворимости нѣкоторыхъ производныхъ, въ количествѣ ихъ кристаллизаціонной воды и т. п.; особенно же замѣчательно то обстоятельство, что химическое содержаніе диссимметричныхъ веществъ, почти одинаковое, когда онѣ соединены съ веществами оптически не дѣятельными, становится весьма различно въ соединеніяхъ съ оптически-дѣятельными тѣлами: правая и лѣвая виннокаменныя кислоты даютъ, съ нѣкоторыми оптически-дѣятельными органическими щелочами, соединенія сильно различающіяся большинствомъ своихъ свойствъ. Не менѣе интересно также различіе отношеній правой и лѣвой кислоты къ нѣкоторымъ низшимъ организмамъ (Pasteur),—отношеніе, обнаруживающееся при броженіи: правая кислота, при этомъ, легко измѣняется, а лѣвая остается неизмѣненною.

Химическія дѣйствія свѣта.

102. Извѣстно, что простые (цвѣтные) лучи, лежащіе къ фіолетовой сторонѣ спектра, и преимущественно лучи ультрафіолетовые, невидимые для глаза, способны производить различныя химическія дѣйствія; такъ напр. многія серебряныя соединенія, подъ вліяніемъ свѣта, претерпѣваютъ разложеніе; водородъ и хлоръ, подъ тѣмъ же вліяніемъ, вступаютъ въ соединеніе и проч. Вліяніе свѣта на химическія измѣненія углеродистыхъ веществъ уже видно изъ его значенія для жизненнаго процесса растеній, но кромѣ того, и при менѣе сложныхъ химическихъ явленіяхъ, имѣющихъ мѣсто въ углеродистыхъ веществахъ, свѣтъ часто способенъ играть важную роль. Его вліяніе обнаруживается здѣсь преимущественно въ образованіи или разложеніи галоидныхъ производныхъ: однѣ изъ нихъ происходятъ при содѣйствіи свѣта (фосгенъ или хлорокись углерода, различные продукты охлоренія, являющіеся при дѣйствіи хлора на органическія тѣла, вслѣдствіе замѣщенія имъ водорода и т. п). другія (нѣкоторыя іодистыя соединенія) разлагаются, вы-

дѣляя свободный галоидъ.—Особеннаго вниманія заслуживаетъ то обстоятельство, что опредѣленное количество свѣта способно произвести химическое дѣйствіе только въ опредѣленномъ количествѣ веществъ, или, другими словами,—для опредѣленнаго химическаго дѣйствія тратится (переходитъ въ новую форму работы) опредѣленное количество свѣта.

Химическія дѣйствія электричества.

Электролизъ—разложеніе химическихъ соединеній электрическимъ токомъ—не имѣетъ для органическихъ веществъ того значенія, какъ для тѣлъ минеральныхъ; органическія тѣла почти никогда не бываютъ проводниками электричества, и дѣйствія тока, которыя имѣютъ мѣсто въ ихъ водяныхъ растворахъ, являются обыкновенно какъ слѣдствія химическаго вліянія кислорода или водорода, происходящихъ отъ разложенія воды. Съ другой стороны, тотъ законъ, что электрическій токъ, проходя послѣдовательно чрезъ различныя соединенія, и разлагая каждое изъ нихъ, выдѣляетъ вездѣ составные части въ *эквивалентныхъ количествахъ*—представляетъ много интереса въ теоретическомъ отношеніи. Фактъ, подобный, напримѣръ, тому, что желѣзо, обнаруживая въ соляхъ окиси атомность въ полтора раза бо́льшую, чѣмъ въ соляхъ закиси, выдѣляется однимъ и тѣмъ же токомъ изъ вторыхъ солей, въ количествѣ въ полтора раза большемъ, нежели изъ первыхъ,—достаточно указываетъ на важность отношенія между химическимъ дѣйствіемъ электричества и понятіемъ объ атомности, играющемъ нынѣ столь важную роль въ химической теоріи.

Что касается до статическаго электричества, то нельзя не замѣтить, что оно можетъ являться факторомъ, производящимъ важныя измѣненія въ химическихъ свойствахъ; таковъ случай превращенія, дѣйствіемъ его, кислорода въ озонъ.

ЧАСТНОСТИ.

Классъ 1-й. СОЕДИНЕНІЯ УГЛЕРОДА СЪ ОДНОАТОМНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ.

Группа 1-я. УГЛЕВОДОРОДЫ.

Способы образованія углеводородовъ вообще.

103. Углеродъ вступаетъ въ соединеніе съ водородомъ трудно и только при особыхъ условіяхъ. Прямое соединеніе угля и водорода, взятыхъ въ свободномъ состояніи, (образованіе *ацетилена* C_2H_2, см. ниже § 110) происходитъ подъ вліяніемъ сильнаго электрическаго тока, когда онъ раскаливаетъ угольные полюсы, помѣщенные въ атмосферѣ водорода, и даетъ электрическій свѣтъ. (Berthelot). Уголь соединяется также съ водородомъ, если оба элемента, въ моментъ выдѣленія ихъ изъ соединенія, встрѣчаются одинъ съ другимъ при возвышенной температурѣ: при пропусканіи чрезъ раскаленную мѣдь смѣси паровъ углесѣры съ сѣроводородомъ, или съ сѣроводородомъ и окисью углерода, могутъ образоваться—*болотный газъ*, CH_4, *эфиленъ*, C_2H_4, и *пропиленъ* C_3H_6. (Berthelot). Соединяя уголь съ нѣкоторыми элементами, и замѣщая послѣдніе водородомъ, можно получить углеводороды; такимъ образомъ хлороуглеродистыя соединенія даютъ углеводороды, при возстановляющемъ дѣйствіи водорода въ состояніи выдѣленія (in statu nascenti, nascirender Wasserstoff),—углеродистый кальцій, подвергаясь двойному разложенію съ водою, производитъ углеводородъ *ацетиленъ* и водную известь. (Wöhler). Углеводороды газообразные и жидкіе происходятъ также при раствореніи чугуна, преимущественно бѣлаго, заключающаго, сравнительно, значительное количество химически-соединеннаго угля. (Proust, Schrötter, Reynolds, Schafhäutl, Kastner, Hahn.) Обыкновеннѣйшій случай образованія углеводородовъ представляетъ сухая перегонка углеродистыхъ веществъ, пре-

имущественно состоящихъ изъ угля, водорода и кислорода. Такъ какъ нѣкоторыя изъ тѣлъ, могущихъ производить этимъ способомъ углеводороды (напр. муравейная кислота), могутъ быть сами приготовлены синтетически изъ элементовъ, то такое полученіе углеводородовъ представляетъ одинъ изъ непрямыхъ способовъ ихъ синтеза. (Berthelot).

Углеводороды, происходящіе изъ разныхъ органическихъ веществъ, сухой перегонкой, содержатъ или тоже количество угля въ частицѣ, какое было въ этихъ органическихъ тѣлахъ, или меньшее, или большее число паевъ его. Послѣдній случай будетъ представлять синтезъ, такъ какъ углеродные паи здѣсь входятъ въ соединеніе другъ съ другомъ (см. § 39). Такое взаимное соединеніе углеродныхъ паевъ—возвышеніе вѣса частицы, или также—потеря части водорода и переходъ къ углеводородамъ большей непредѣльности—могутъ происходить и при дѣйствіи возвышенной температуры на углеводороды. Такъ простѣйшій изъ углеводородовъ *болотный газъ*, CH_4, можетъ давать (при накаливаніи въ запаянной стеклянной трубкѣ) *нафталинъ* $C_{10}H_8$ и водородъ, или (при дѣйствіи искръ сильнаго индукціоннаго снаряда)—*ацетиленъ*, C_2H_2, и водородъ. (Berthelot). На оборотъ, нѣкоторые углеводороды, также при дѣйствіи возвышенной температуры, могутъ выдѣлять часть угля или даже совершенно распадаться на свои составныя части: *этиленъ*, C_2H_4, при сильномъ краснокалильномъ жарѣ, даетъ уголь и болотный газъ, а этотъ послѣдній можетъ частью разлагаться на уголь и водородъ. Эти факты, противорѣчащіе, повидимому, другъ другу, объясняются вѣроятно тѣмъ, что, съ одной стороны, углеводороды, богатые углемъ, наименѣе предѣльные и преимущественно обладающіе значительнымъ вѣсомъ частицы, съ другой—простѣйшій изъ предѣльныхъ углеводородовъ—болотный газъ—болѣе способны сопротивляться дѣйствію жара, чѣмъ углеводороды предѣльные или недалеко отстоящіе отъ предѣла и одаренные среднимъ вѣсомъ частицы.

104. Переходы отъ углеводородовъ низшей сложности,—обладающихъ меньшимъ вѣсомъ частицы,—къ высшимъ могутъ совершаться и посредствомъ чистыхъ реакцій,

въ которыхъ является возможность слѣдить за ходомъ превращенія. Такъ вообще, галоидныя производныя углеводородовъ, дѣйствуя на металлоорганическія соединенія (соединенія углеводородныхъ радикаловъ съ металлами), могутъ образовать галоидное соединеніе металла, между тѣмъ какъ углеродные паи, связывавшіе, съ одной стороны, металлъ, съ другой—галоидъ, вступаютъ въ соединеніе другъ съ другомъ (сравн. § 39) и производятъ углеводороды съ болѣе или менѣе возвышеннымъ вѣсомъ частицы. Напр.

цинкэфилъ; іодистый эфилъ, ; полимерный эфилъ (діэфилъ)

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn'' + 2C_2H_5J = 2C_4H_{10} + ZnJ_2 \text{ (Frankland)}$$

іодистый аллилъ; амиленъ

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn'' + 2C_3H_5J = 2C_5H_{10} + ZnJ_2 (*) \text{ (Wurtz)}$$

четыреххлористый углеродъ; пропиленъ; эфиленъ

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn''\right) + 2CCl_4 = 2C_3H_6 + 2C_2H_4 + 2C_2H_5Cl + 3ZnCl_2$$

хлороформъ; амиленъ; водородистый эфилъ

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn''\right) + 2CHCl_3 = 2C_5H_{10} + 2C_2H_6 + 3ZnCl_2 \text{ (Beilstein и Rieth)}$$

бромоформъ; пропиленъ; бромистый эфилъ

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn'' + CHBr_3 = C_3H_6 + C_2H_5Br + ZnBr_2 (**) \text{ (Beilstein и Алексѣевъ)}$$

Непредѣльныя углеводородныя частицы или группы могутъ также вступать въ соединеніе между собою при выдѣленіи ихъ изъ соединеній: дѣйствіемъ натрія изъ іодистаго аллила получается такимъ образомъ углеводородъ

(*) Въ этой реакціи происходятъ вмѣстѣ съ C_5H_{10} еще и другіе различные углеводороды C_nH_{2n+2} и C_nH_{2n}, представляющіе, вѣроятно, продукты второстепенныхъ разложеній.

(**) Особеннаго вниманія заслуживаетъ то обстоятельство, что аналогичныя бромистыя и хлористыя соединенія даютъ иногда, подъ одинаковыми условіями, различныя реакціи. Приведенныя здѣсь уравненія, выражающія дѣйствіе хлороформа и бромоформа на цинкэфилъ, указываютъ одинъ изъ замѣчательныхъ случаевъ такого различія.

діаллилъ C_6H_{10} (Berthelot и de Lucas), изъ бромистаго фенила (бромбензола) C_6H_5Br—углеводородъ *дифенилъ* $C_{12}H_{10}$; изъ смѣси двухъ галоидныхъ соединеній могутъ, точно также, чрезъ потерю галоида и взаимное соединеніе углеводородныхъ группъ, происходить болѣе сложные углеводороды; напр. іодистый эфилъ, C_2H_5J, и іодистый бутилъ, C_4H_9J, съ натріемъ производятъ углеводородъ *эфилъ-бутилъ*, C_6H_{14} (Wurtz), а іодистый мэфилъ CH_3J и C_6H_5Br такимъ же образомъ даютъ *толуолъ* C_7H_8 (Fittig и Tollens); изъ іодистаго мэфилена CH_2J_2, при нагрѣваніи съ водою и мѣдью, образуется *эфиленъ* C_2H_4 (Бутлеровъ) и его высшіе гомологи. Интересны также реакціи усложненія, происходящія при возвышенной температурѣ между болотнымъ газомъ и окисью углерода, и дающія *ацетиленъ* C_2H_2 или *пропиленъ*, C_3H_6.

$$CH_4+CO=C_2H_2+H_2O \text{ (Odling)}$$
$$2CH_4+CO=C_3H_6+H_2O \text{ (Berthelot)}$$

Частицы непредѣльныхъ углеводородовъ могутъ еще соединяться между собою—удвояться, утрояться и т. д. и производить полимеры, при дѣйствіи сѣрной кислоты, хлористаго цинка и пр.; напр. *амиленъ* C_5H_{10} переходитъ такимъ образомъ въ *діамиленъ* $C_{10}H_{20}$, въ *тріамиленъ* $C_{15}H_{30}$ и пр. (Berthelot).

Предѣльные углеводороды.

105. Согласно теоретическимъ понятіямъ, изложеннымъ выше, въ гомологичномъ рядѣ предѣльныхъ углеводородовъ C_nH_{2n+2} можно ожидать случаевъ изомеріи для высшихъ членовъ, начиная съ 4-го, между тѣмъ какъ для низшихъ трехъ членовъ CH_4, C_2H_6 и C_3H_8 изомерія, съ точки зрѣнія химическаго строенія, представляется невозможною, если только единицы сродства принадлежащаго углеродному паю не различаются одна отъ другой по своему дѣйствію (см. § 47).—Въ самомъ дѣлѣ, для приведенныхъ трехъ простѣйшихъ членовъ не мыслимо другаго способа связи между углеродными паями и другаго распредѣленія паевъ водородныхъ относительно паевъ углерода, кромѣ выраженныхъ формулами:

$$CH_4 \quad , \quad \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} , \quad \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$$

или, что все равно, формулами

$$CH_4,\ CH_3(CH_3),\ CH_3[CH_2(CH_3)]$$ (*)

Между тѣмъ, для 4-го члена гомологичнаго ряда предѣльныхъ углеводородовъ, C_4H_{10}, является возможность двухъ различныхъ случаевъ, для 5-го, C_5H_{12},—трехъ случаевъ, для 6-го уже 8 случаевъ химическаго строенія и т. д.—

Къ такому заключенію легко придти, если разсматривать каждый изъ предѣльныхъ углеводородовъ какъ происходящій изъ непосредственно низшаго гомолога его, чрезъ замѣщеніе одного пая водорода радикаломъ мэфиломъ $(CH_3)'$ (срав. примѣчаніе къ § 46). При этомъ становится очевиднымъ, что въ углеводородѣ $\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_3\end{cases}$ могутъ быть два случая такого замѣщенія:

$$1.)\ \begin{cases}CH_2(CH_3)\\CH_2\\CH_3\end{cases} \text{или} \begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_3\end{cases} = C_4H_{10}$$

и

$$2.)\ \begin{cases}CH_3\\CH\ (CH_3)\\CH_3\end{cases} \text{или}\ CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} = C_4H_{10}$$

(*) Эти два рода формулъ, также какъ и приведенныя въ § 46 для выраженія случаевъ изомеріи радикала бутила (C_4H_9), и какъ вообще тѣ, которыя употреблены въ общей части этаго сочиненія, могутъ служить образцомъ всѣхъ другихъ.—Тотъ или другой видъ формулъ, или формулы смѣшанныя напр. $\begin{cases}CH_2(CH)\\CH_3\end{cases}$ и пр. всегда будутъ приводиться здѣсь въ смыслѣ *полныхъ* или *сокращенныхъ* формулъ *химическаго строенія* (раціональныхъ формулъ,—см. § 38): онѣ будутъ выражать способъ химической связи или между всѣми, или между нѣкоторыми элементарными паями, находящимися въ частицѣ.—

Необходимо еще замѣтить, что сказанное въ § 47 требуетъ исправленія: то, что говорится въ немъ о невозможности изомеріи въ предѣльныхъ углеводородахъ, относится только къ первымъ тремъ членамъ этаго гомологичнаго ряда, и формулы $\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_3\end{cases}$ и $\begin{cases}CH_3\\CnH_2n\\CH_3\end{cases}$ выражаютъ *не единственно-возможный,* а лишь *простѣйшій* случай химическаго строенія высшихъ предѣльныхъ углеводородовъ.—

Далѣе, ясно, что для двухъ формулъ, выражающихъ два случая химическаго строенія возможные для углеводорода C_4H_{10}, можетъ быть всего три различныхъ случая замѣщенія водорода мэфиломъ, и что, слѣдовательно, для углеводорода C_5H_{12} теоретически возможны три случая химическаго строенія

$$\overset{1.}{\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.}\quad,\quad \overset{2.}{\left\{\begin{matrix}CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\\CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.}\quad,\quad \overset{3.}{C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.}\ \text{и т. д.}$$

106. Фактовъ, относящихся къ изомеріи предѣльныхъ углеводородовъ, почти не существуетъ. Правда, привыкли различать по происхожденію,—называть различными именами и считать изомерными нѣкоторые предѣльные углеводороды, получаемые не аналогичными реакціями, но точныхъ наблюденій сдѣлано здѣсь еще весьма мало.— Производя названіе углеводородовъ предѣльныхъ отъ именъ одноатомныхъ радикаловъ $(C_nH_{2n+1})'$, *мэфила* $(CH_3)'$, *эфила* $(C_2H_5)'$, *пропила* $(C_3H_7)'$, *бутила* $(C_4H_7)'$ и т. д., называютъ обыкновенно *водородистыми радикалами* тѣ, которыя происходятъ напр. чрезъ замѣщеніе водородомъ металла металлорганическихъ соединеній или галоида въ предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ (Frankland), напр. въ $C_n(H_nCl)_{2n+2}$. Такимъ образомъ происходятъ:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn + 2H_2O = \underset{\text{водородистый мэфилъ, или болотный газъ}}{2CH_4} + \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn + 2H_2O = \underset{\text{водородистый эфилъ}}{2C_2H_6} + \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

$$C_2H_5Cl + 2H = \underset{\text{водородистый эфилъ}}{C_2H_6} + HCl\ \text{и пр.}$$

Тоже названіе водородистыхъ радикаловъ прилагается преимущественно и къ предѣльнымъ углеводородамъ, находящимся между продуктами сухой перегонки, между тѣмъ какъ предѣльные углеводороды, образующіеся при двойныхъ разложеніяхъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ съ металлорганическими соединеніями (Frankland),—при электролизѣ солей одноосновныхъ кислотъ $C_nH_{2n}O_2$ (Kolbe),—при дѣйствіи натрія на галоидныя соединенія или смѣсь галоидныхъ соединеній (Wurtz, Fittig)—получаютъ названіе *полимерныхъ радикаловъ* и *смѣшанныхъ радикаловъ*. Напр.

полимерный мэфилъ (димэфилъ)

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} Zn + 2CH_3J = 2C_2H_6 + ZnJ_2$$

полимерный эфилъ (діэфилъ)

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Zn + 2C_2H_5J = 2C_4H_{10} + ZnJ_2$$

смѣшанный радикалъ-мэфилъ-эфилъ

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Zn + 2CH_3J = 2C_3H_8 + ZnJ_2$$

уксуснокислый калій; полимерный мэфилъ; углекислый калій; (реакція, происходящая при электролизѣ)

$$2C_2H_3KO_2 + H_2O = C_2H_6 + CK_2O_3 + CO_2 + H_2$$

іодистый амилъ; полимерный амилъ (діамилъ)

$$2C_5H_{11}J + Na_2 = C_{10}H_{22} + 2NaJ$$

іодистый бутилъ; эфилъ-бутилъ

$$C_2H_5J + C_4H_9J + Na_2 = C_6H_{14} + 2NaJ \text{ и пр.}$$

Водородистые радикалы, полимерные радикалы и различные смѣшанные радикалы обыкновенно считались между собою изомерными, но тожественность *водородистаго эфила* и *димэфила* (см. § 105) нынѣ доказана (Schorlemmer), а вѣроятно, есть и другіе случаи тожества предѣльныхъ углеводородовъ, считающихся изомер-

ными. Понятіе о химическомъ строеніи можетъ здѣсь служить руководителемъ; можно, напр. ожидать, что діэфилъ, образующійся соединеніемъ между собою двухъ паевъ эфила $(C_2H_5)' = \left(\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \end{cases}\right)'$, обладаетъ химическимъ строеніемъ, выражающимся формулою $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases} = \begin{cases} CH_2(CH_3) \\ CH_2(CH_3) \end{cases}$ и будетъ тожественъ съ тѣмъ водородистымъ бутиломъ, который получится чрезъ замѣщеніе хлора водородомъ въ изомерныхъ хлористыхъ бутилахъ C_4H_7Cl, имѣющихъ химическое строеніе $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ и $\begin{cases} CH_3 \\ CHCl \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ Въ самомъ дѣлѣ, тожественность эта подтверждается до нѣкоторой степени фактически тѣмъ обстоятельствомъ, что хлористое производное C_4H_7Cl, полученное дѣйствіемъ хлора на *полимерный эфилъ* можно превратить въ обыкновенную бутириновую кислоту (Schöyen), которая, судя по всѣмъ аналогіямъ, должна такимъ же путемъ образоваться и изъ упомянутаго *водородистаго бутила* $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$.

Съ другой стороны, принимая во вниманіе изомерію радикаловъ $(C^nH_{2n+1})'$, содержащихъ болѣе 2-хъ паевъ угля, уже доказанную опытомъ (см. ниже § 129), не трудно понять какъ часто, вообще, смѣшанные или полимерные радикалы, получаемые изъ изомерныхъ галоидныхъ производныхъ должны быть не тожественны, а только изомерны между собою. Въ самомъ дѣлѣ, напр. водородистые бутилы, приготовленные чрезъ замѣщеніе хлора водородомъ, въ одномъ случаѣ, въ хлористомъ бутилѣ $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ въ другомъ—, въ

хлористомъ бутилѣ $CH\begin{cases}CH_2Cl\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ вѣроятно, будутъ различны.

Кромѣ тѣхъ реакцій, о которыхъ было сказано выше, предѣльные углеводороды могутъ получаться потерею угольной кислоты изъ одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ (см. § 168) состава $C_nH_{2n}O_2$ и двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ (см. § 183) $C_nH_{2n-2}O_4$, при сухой перегонкѣ со щелочами.—Кислоты отдѣляютъ при этомъ углекислоту

уксусная кислота — болотный газъ

$$C_2H_4O_2 - CO_2 = CH_4$$ (Dumas, Persoz)

себациновая кислота — водородистый октилъ

$$C_{10}H_{18}O_4 - 2CO_2 = C_8H_{18}$$ (Riche)

Цѣлый рядъ гомологичныхъ предѣльныхъ углеводородовъ можетъ образоваться чрезъ отнятіе воды у одноатомнаго алкоголя, при чемъ главными продуктами являются однакоже (см. ниже) непредѣльные углеводороды C_nH_{2n}.—Таково дѣйствіе хлористаго цинка на амильный алкоголь $C_5H_{12}O$. (Wurtz). Далѣе, цѣлые ряды предѣльныхъ и непредѣльныхъ гомологичныхъ водородовъ содержатся въ продуктахъ сухой перегонки, находящихся въ природѣ или приготовленныхъ искуственно, напр. въ американской нефти (керасинѣ), въ наиболѣе летучей части дегтя каменнаго угля и пр.

107. При обыкновенной температурѣ, простѣйшіе предѣльные углеводороды газообразны, одаренные среднимъ вѣсомъ частицы—жидки, а болѣе сложные, присутствующіе, вѣроятно, въ параффинѣ,—тверды. Летучесть ихъ вообще уменьшается съ возвышеніемъ вѣса частицы. Для предѣльныхъ углеводородовъ одинаковаго эмпирическаго состава, но различнаго происхожденія, найдены близкія, но не вполнѣ одинаковыя точки кипѣнія, и еще не рѣшено условливается ли это различіе несовершенной чистотой веществъ, которыя подвергались изслѣдованію, или ихъ изомеріей. Послѣдняя, зависящая, какъ видно изъ сказаннаго выше, отъ незначительныхъ различій въ химическомъ строеніи, по всей вѣроятности, должна выражаться лишь незначительными различіями физичес-

кихъ и химическихъ свойствъ. Предѣльные углеводороды вообще не растворимы въ водѣ, и жидкіе изъ нихъ легче ея. Всѣ они горючи и даютъ при сгораніи, подобно другимъ органическимъ веществамъ, пламя тѣмъ болѣе яркое, чѣмъ больше въ нихъ угля относительно водорода, т. е. чѣмъ выше стоятъ они въ гомологичномъ рядѣ—чѣмъ значительнѣе вѣсъ ихъ частицы.—

Подобно предѣльнымъ тѣламъ вообще, эти углеводороды способны подвергаться только одному виду реакціи—замѣщенію. Галоиды, дѣйствуя на нихъ, производятъ выдѣленіе водорода въ видѣ галоидоводородной кислоты и образуютъ галоидныя производныя, содержащія болѣе или менѣе галоида, смотря по энергіи дѣйствія и по условіямъ, при которыхъ происходила реакція. Напр.

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$
$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl$$

и вообще—

$$C_nH_{2n+2} + mCl_2 = C_nH_{(n+2)-m}Cl_m + mHCl$$

Замѣщая галоидъ, при помощи двойныхъ разложеній, удается перейти отъ углеводородовъ къ другимъ веществамъ: вводя напр. водяной остатокъ (HO)' вмѣсто галоида получаютъ *алкоголи*, замѣняя галоидъ одноатомнымъ амміакальнымъ остаткомъ (NH_2), производятъ щелочи—такъ называемые *амины*.

Непредѣльные углеводороды C_nH_{2n}.

108. A priori можно предвидѣть для непредѣльныхъ углеводородовъ C_nH_{2n} случаи изомеріи болѣе многочисленные, чѣмъ для углеводородовъ предѣльныхъ. Для формулы C_2H_4 мыслимы два случая химическаго, строенія:

$$1.\ \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases} \quad \text{и} \quad 2.\ \begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases},$$

между тѣмъ какъ предѣльный углеводородъ, содержащій тоже количество угля, можетъ представлять только одинъ

случай химическаго строенія (см. выше). Для C_3H_6 возможны уже четыре случая:

$$
1, \left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{array}\right. ,\quad 2, \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH \end{array}\right. ,\quad 3, \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{array}\right. ,\quad 4, \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ C \\ CH_3 \end{array}\right. \text{и т. д.}
$$

Фактовъ, сюда относящихся, нѣтъ еще почти вовсе. До сихъ поръ извѣстенъ только одинъ углеводородъ состава C_2H_4—*эфиленъ*. Такъ какъ онъ можетъ образоваться чрезъ взаимное соединеніе двухъ группъ CH_2 (см. § 104), то для него вѣроятна раціональная формула $\left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array}\right.$. По аналогіи естественно предполагать существованіе углеводорода $\left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{array}\right. = C_3H_6$, и въ тоже время извѣстно, что углеводородъ съ этой *эмпирической* формулой C_3H_6 *(пропиленъ)*, получаемый извѣстнымъ путемъ изъ *іодистаго аллила* C_3H_5J даетъ, соединяясь съ водою, одноатомный алкоголь, котораго химическое строеніе выражается формулою $\left.\begin{array}{r} CH(CH_3)(CH_3) \\ H \end{array}\right\}O$.— Въ пропиленѣ, производящемъ такой алкоголь, трудно допустить химическое строеніе, выражаемое формулой $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array}\right.$ —первой изъ четырехъ приведенныхъ выше, а скорѣе надо предположить, что онъ отвѣчаетъ одной изъ трехъ послѣднихъ формулъ. Такимъ образомъ, съ одной стороны, аналогія, съ другой—факты заставляютъ вѣрить существованію изомерныхъ пропиленовъ.

Кромѣ тѣхъ общихъ способовъ образованія углеводородовъ, которые прилагаются и къ углеводородамъ C_nH_{2n}, эти послѣдніе образуются чрезъ потерю воды изъ одноатомныхъ алкоголей,—чрезъ потерю галоидоводородной кислоты или галоида изъ нѣкоторыхъ предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ, и также чрезъ замѣщеніе галоида въ непредѣльныхъ галоидныхъ производныхъ, напр. въ $C_n(H \text{ и } Cl)_{2n}$, водородомъ. При дѣйствіи сѣрной или борной кислоты на винный алкоголь, отнимается вода и

происходитъ эфиленъ:

$$\left.\begin{array}{c}C_2H_5\\ H\end{array}\right\}O - H_2O = C_2H_4;$$

при дѣйствіи хлористаго цинка на обыкновенный амильный алкоголь главнымъ продуктомъ (ср. § 104) является амиленъ:

$$\left.\begin{array}{c}C_5H_{11}\\ H\end{array}\right\}O - H^2O = C_5H_{10};$$

Нѣкоторыя изъ изомерныхъ видоизмѣненій $C_nH_{2n}J$, при дѣйствіи различныхъ реагентовъ, отнимающихъ HJ, могутъ давать углеводороды C_nH_{2n}. Напр.

іодистый псейдогексилъ (получаемый изъ маннита)

$C_6H_{13}J - HJ = C_6H_{12}$ (Erlenmeyer и Wanklyn)

іодистый псейдобутилъ (изъ эритрита)

$C_4H_9J - HJ = C_4H_8$ (De Luynes)

Бромистый эфиленъ $C_2H_4Br_2$, при нагрѣваніи съ металлической мѣдью и водою, производитъ эфиленъ, теряя бромъ (Berthelot). При тѣхъ же условіяхъ, образуется эфиленъ, вмѣстѣ съ малымъ количествомъ своихъ высшихъ гомологовъ, чрезъ усложненіе частицы, изъ *іодистаго мэфилена* CH_2J_2 (Бутлеровъ). Судя по образованію предѣльныхъ углеводородовъ—такъ называемыхъ смѣшанныхъ радикаловъ—изъ смѣси галоидныхъ соединеній, дѣйствіемъ натрія, можно ожидать, что, обрабатывая смѣсь іодистаго мэфилена съ іодистымъ эфиленомъ—веществомъ способнымъ выдѣлить іодъ, удастся образовать видоизмѣненіе пропилена, имѣющее химическое строеніе $\left\{\begin{array}{l}CH_2.\\ CH_2\\ CH_2\end{array}\right.$. Іодистое соединеніе такого пропилена, вмѣстѣ съ іодистымъ мэфиленомъ, вѣроятно, мо-

жетъ дать *бутиленъ* C_4H_8 подобнаго же химическаго строенія $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$.—

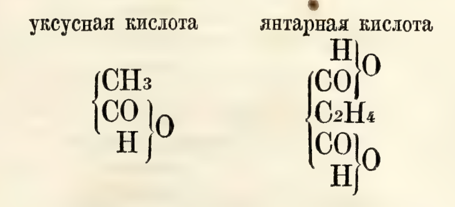
Идя такимъ же образомъ далѣе, можно надѣяться получить и высшіе углеводороды C_nH_{2n} имѣющіе химическое строеніе $n(CH_2)$.

Далѣе, іодистый аллилъ, C_3H_5J, при нагрѣваніи съ металлической ртутью и сѣрной кислотой, принимая водородъ вмѣсто іода, производитъ пропиленъ C_3H_6 (Berthelot) (см. выше).—Интересенъ также случай образованія эфилена при электролизѣ янтарнокислой соли (Kekulé), соотвѣтствующій происхожденію напр. полимернаго мэфила при электролизѣ уксуснокислой соли (см. выше).

янтарно-кислый натрій

$$C_4H_4Na_2O_4 + H_2O = C_2H_4 + CO_2 + Na_2CO_3 + H_2.—$$

Вь самомъ дѣлѣ, сравнивая раціональныя формулы уксусной и янтарной кислотъ легко замѣтить, что роли радикала мэфила (въ кислотѣ уксусной) и эфилена (въ кислотѣ янтарной)—аналогичны:



109. Число извѣстныхъ членовъ въ гомологичномъ рядѣ углеводородовъ C_nH_{2n} весьма значительно; но замѣчательно, что возможно низшій членъ *мэфиленъ* CH_2, по всѣмъ наблюденіямъ до сихъ поръ сдѣланнымъ, оказывается не способнымъ существовать самостоятельно въ видѣ отдѣльной частицы: во всѣхъ реакціяхъ гдѣ, судя по аналогіи, можно было-бы ожидать его образованія, происходятъ, какъ сейчасъ было указано, его высшіе гомологи.

По наружнымъ свойствамъ, по зависимости консистенціи и летучести отъ величины вѣса частицы, непредѣльныя углеводороды C_nH_{2n} весьма близки къ предѣльнымъ. *Эфиленъ*, *пропиленъ* и *бутиленъ* (C_4H_8) газообразны при обыкновенной температурѣ, но послѣдній, охлаждаясь, легко превращается въ жидкость, дальнѣйшіе члены жидки. Высшіе гомологи, напр. *цетенъ* $C_{16}H_{32}$, *церотенъ* $C_{27}H_{54}$, *меленъ* $C_{30}H_{60}$ тверды, кристалличны. Самые высшіе члены, съ вѣсомъ частицы еще неопредѣленнымъ, составляютъ, какъ кажется, главную часть параффина. Точка кипѣнія углеводородовъ C_nH_{2n} лежитъ, повидимому, вообще нѣсколько ниже точки кипѣнія соотвѣтствующихъ, содержащихъ тоже количество углерода, предѣльныхъ углеводородовъ.

Со стороны химическихъ реакцій, для описываемыхъ углеводородовъ, какъ и для другихъ веществъ непредѣльныхъ, характеристична способность прямаго соединенія съ насыщенными частицами, съ галоидами, галоидоводородными кислотами, съ хлорноватистой кислотой $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$ (Carius), съ крѣпкою сѣрной кислотой и проч. Такимъ образомъ, извѣстны напр. между прочимъ, слѣдующія реакціи:

бромистый эфиленъ

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$$

іодистый эфилъ

$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J$$

хлоргидринъ эфилъ-гликола

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O$$

эфило-сѣрная кислота

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = C_2H_6SO_4 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\SO_2''\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$$

Такія же реакціи имѣютъ мѣсто для значительносложныхъ членовъ этаго ряда, какъ напр. для цетена. Чрезъ замѣщеніе, посредствомъ двойныхъ разложеній, брома, іода и пр. водяными остатками удается переходить

отъ этихъ продуктовъ прямаго соединенія къ алкоголямъ двуатомнымъ (гликоламъ, см. § 142) и другимъ различнымъ веществамъ. Способностью углеводородовъ $CnH_{2}n$ къ прямому соединенію съ галоидами пользуются обыкновенно для выдѣленія ихъ изъ газообразныхъ смѣсей.

Непредѣльные углеводороды $CnH_{2}n-_{2}$.

110. Низшій членъ, содержащій одинъ пай угля, является здѣсь не возможнымъ, а для слѣдующаго за нимъ члена *ацетилена* C_2H_2 и высшихъ гомологовъ приходится, руководясь понятіями, изложенными выше, предположить существованіе случаевъ изомеріи, напримѣръ— $C_2H_2 = \left\{\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}\right.$ или $= \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ C \end{matrix}\right.$ и т. д. Уже и для эфилена a priori кажется возможнымъ существованіе изомеровъ, отличающихся отъ тѣхъ двухъ, которыхъ формулы приведены выше (§ 108.), тѣмъ только, что углеродные паи соединены въ нихъ между собою не 2-мя, а 4-мя единицами сродства, и что, слѣдовательно, сродства свободнаго въ нихъ не осталось. Для эфилена однакоже нѣтъ фактовъ, подкрѣпляющихъ такое предположеніе, между тѣмъ какъ ацетиленъ является, смотря по способу его приготовленія, то обладающимъ способностью соединяться легко только съ 2-мя паями, то—съ 4-мя паями брома. (Berthelot, Reboul).— По этому, можно предположить съ нѣкоторою вѣроятностью, что существуютъ и ацетилены, обладающіе не 4-мя, а только 2-мя единицами свободнаго сродства, такіе, слѣдовательно, гдѣ два пая угля соединены между собою 4-мя единицами сродства.

Кромѣ способовъ образованія ацетилена, о которыхъ сказано было выше, онъ и его гомологи—*аллиленъ* C_3H_4, (Савичъ, Морковниковъ), *кротониленъ* C_4H_6, (Caventou) *валериленъ* C_5H_8 (Reboul), *гексоиленъ* C_6H_{10} (Caventou), всѣ могутъ быть получаемы дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали, при нагрѣваніи, на бромистыя соединенія соотвѣтствующихъ углеводородовъ $CnH_{2}n$, при чемъ эти послѣднія теряютъ весь бромъ и часть водорода; напр.

$$C_2H_4Br_2 - 2HBr = C_2H_2.$$

Аллиленъ можетъ, такимъ образомъ, происходить даже и изъ различныхъ, изомерныхъ между собою галоидныхъ производныхъ; онъ получается напр. не только изъ $C_3H_6Br_2$, приготовленнаго соединеніемъ пропилена съ бромомъ, но также изъ галоиднаго соединенія того же состава (см. § 168), добываемаго изъ ацетона C_3H_6O (Friedel) — Еще не извѣстно будутъ ли аллилены такимъ образомъ приготовленные тожественны, или только изомерны между собою. Кромѣ того, аллиленъ можетъ происходить и потерею одного только галоида безъ водорода, при дѣйствіи натрія на галоидныя производныя состава $C_3H_4Cl_4$ (Fittig, Wicke):

$$C_3H_4Cl_4 + Na_4 = C_3H_4 + 4NaCl.$$

Случай образованія ацетилена при электролизѣ малеинокислыхъ и фумарокислыхъ солей (Kekulé), изомерныхъ между собою, соотвѣтствуетъ упомянутымъ выше случаямъ полученія полимернаго мэфила изъ уксуснокислой соли, и эфилена изъ янтарнокислой соли:

малеино—или фумарокислый натрій; углекислый натрій

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ 2(CO) \\ Na_2 \end{matrix}\right\} O_2 + H_2O \text{ даетъ при электролизѣ } C_2H_2 + CNa_2O_3 + CO_2 + H_2$$

Особенно замѣчательно то обстоятельство, что ацетиленъ, получаемый такимъ образомъ изъ малеиновой кислоты, кажется, не тожественъ, а только изомеренъ съ ацетиленомъ, приготовленнымъ изъ фумаровой кислоты (Kekulé). — По своимъ физическимъ свойствамъ, углеводороды C_nH_{2n-2} приближаются къ предѣльнымъ и къ углеводородамъ C_nH_{2n}, но, на сколько извѣстно, они еще менѣе летучи, чѣмъ соотвѣтствующіе имъ, по количеству угля, члены этаго послѣдняго ряда.—

111. Со стороны химическихъ свойствъ, для большинства углеводородовъ C_nH_{2n-2} характеристична та энергія, съ которою они реагируютъ съ галоидами, соединяясь съ 2-мя или съ 4-мя паями ихъ. Реакція хлора на ацетиленъ бываетъ обыкновенно до того сильна, что про-

исходитъ слабый взрывъ, сопровождающійся полнымъ разложеніемъ углеводорода и выдѣленіемъ угля.—Для высшихъ гомологовъ ацетилена тоже извѣстны реакціи прямаго соединенія съ бромомъ, совершающіяся съ большой энергіей. Съ нѣкоторыми другими частицами, углеводороды $CnH_{2}n_{-2}$ также могутъ вступать въ соединеніе; по крайней мѣрѣ, для ацетилена извѣстенъ случай соединенія съ водородомъ—переходъ въ эфиленъ, имѣющій мѣсто если мѣдное соединеніе ацетилена обрабатывается цинкомъ и жидкимъ амміакомъ:

$$C_2H_2+H_2=C_2H_4 \text{ (Berthelot)}$$

Далѣе, для ацетилена существуетъ случай соединенія съ 2HJ—переходъ въ $C_2H_4J_2$, и случай соединенія съ сѣрной кислотой, при чемъ происходитъ непредѣльная винилосѣрная кислота, аналогичная предѣльной эфилосѣрной, образующейся соотвѣтствующимъ путемъ изъ эфилена:

винилосѣрная кислота

$$C_2H_2+SH_2O_4=C_2H_4SO_4= \begin{matrix} H \\ SO_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \}O \end{matrix}$$

Особенно характеристична также для углеводородовъ $CnH_{2}n_{-2}$, по крайней мѣрѣ для простѣйшихъ изъ нихъ —ацетилена и аллилена,—способность давать особыя соединенія, заключающія мѣдь или серебро. При пропусканіи ацетилена чрезъ амміакальные растворы хлористой мѣди или азотнокислаго серебра, получается, въ первомъ случаѣ, красный—,во второмъ—желтоватый порошокъ, представляющій, какъ думаютъ, ацетиленъ, въ которомъ часть водорода замѣщена металломъ и который соединенъ еще съ окисью металла. Такія ацетиленныя соединенія обладаютъ способностью производить сильный взрывъ отъ удара или нагрѣванія. Соотвѣтствующія аллиленныя производныя взрываются слабѣе. При обработкѣ металлическихъ соединеній кислотами, отдѣляются ацетиленъ или аллиленъ, и потому образованіемъ этихъ

соединеній пользуются для отдѣленій ацетилена и аллилена отъ другихъ газовъ и для полученія ихъ въ чистомъ состояніи.

Существуютъ и еще углеводороды, если не аналогичные по свойствамъ, то по крайней мѣрѣ гомологичные по эмпирической формулѣ съ упомянутыми (*), таковы напр. *изопренъ* C_5H_8 (изомеръ валерилена) одинъ изъ продуктовъ сухой перегонки каучука и гутта-перчи, *ментенъ* $C_{10}H_{18}$, получаемый чрезъ потерю воды изъ мятной камфоры, при обработкѣ ея безводной фосфорной или крѣпкой сѣрной кислотой, *кониленъ* C_8H_{14} (Wertheim), приготовленный особыми превращеніями изъ алкалоида цикуты—коніина, *камфоленъ* C_9H_{16}, образующійся отнятіемъ воды у кислоты камфарной, и другіе. Кромѣ того, сюда же долженъ быть причисленъ полимерный *аллилъ* или *діаллилъ* C_6H_{10}, получаемый дѣйствіемъ металлическаго натрія на іодистый аллилъ (см. § 104), относящійся къ нему также, какъ димэфилъ C_2H_6 относится къ іодистому мэфилу CH_3J и изомерный съ *капроиленомъ*, матеріаломъ для приготовленія котораго первоначально послужилъ предѣльный углеводородъ C_6H_{14} (водородистый гексилъ), добытый изъ американской нефти. Относительно полимернаго аллила стоитъ замѣтить, что онъ, какъ и слѣдуетъ ожидать для непредѣльнаго вещества, обладающаго 4-мя единицами свободнаго сродства, можетъ вступать въ соединеніе съ одной частицей разныхъ веществъ, напр. іодистоводородной кислоты, производя соединеніе ближе стоящее къ предѣлу $C_6H_{11}J$ или—съ двумя частицами той же кислоты, образуя тѣло предѣльное $C_6H_{12}J_2$ (Wurtz). Послѣднее, теряя іодъ дѣйствіемъ натрія, можетъ переходить въ углеводородъ C_6H_{12}, относящійся, по эмпирической формулѣ, къ діаллилу также, какъ эфиленъ относится къ ацетилену (Wurtz).—

(*) Неполнота аналогіи химическихъ свойствъ при гомологіи эмпирическаго состава, замѣчаемая не только въ рядѣ этихъ углеводородовъ, но и въ другихъ различныхъ рядахъ, объясняется, вѣроятно, существованіемъ изомеровъ почти для каждой формулы. Обстоятельство это дѣлаетъ возможнымъ, что члены ряда въ настоящее время извѣстные, хотя и гомологичны по формуламъ эмпирическимъ, но не вполнѣ аналогичны по своему химическому строенію.—

X 112. Углеводороды C_nH_{2n-4}, вмѣстѣ съ углеводородами еще далѣе ихъ стоящимъ отъ предѣла, о которыхъ будетъ сказано ниже, лишены способности соединяться прямо съ такимъ количествомъ паевъ, какое нужно для дополненія ихъ до предѣльнаго типа C_nH_{2n+2}.— Обстоятельство это заставляетъ предполагать, съ нѣкоторою вѣроятностью, что въ тѣлахъ этихъ, также какъ быть можетъ и въ одномъ изъ видоизмѣненій ацетилена (ср. § 110), углеродные паи соединены другъ съ другомъ количествомъ единицъ сродства бо̀льшимъ, чѣмъ въ предѣльныхъ углеводородахъ. Рядъ углеводородовъ C_nH_{2n-4} обнаруживаетъ еще замѣчательную и, въ настоящее время, не объяснимую особенность: въ немъ исключительно извѣстенъ одинъ членъ $C_{10}H_{16}$, существующій въ весьма значительномъ числѣ изомерныхъ видоизмѣненій, между тѣмъ какъ высшіе и низшіе члены остаются до сихъ поръ неизвѣстными и, быть можетъ, вовсе несуществуютъ. Понятно, что для частицы такой значительной сложности, какова $C_{10}H_{16}$, возможно большое разнообразіе химическаго строенія, а слѣдовательно—и многочисленные случаи изомеріи; но трудно сказать, можетъ ли быть такимъ образомъ дѣйствительно объяснено существованіе всѣхъ изомеровъ, которые здѣсь встрѣчаются, и которыхъ отличія, весьма тонкія, не рѣдко выражаются преимущественно только въ различномъ дѣйствіи на поляризованный лучъ свѣта.—Быть можетъ, въ углеводородахъ $C_{10}H_{16}$, при совершенной тожественности химическаго строенія, встрѣчается нѣкоторое различіе въ свойствахъ—явленіе, вполнѣ заслуживающее, если существованіе его будетъ доказано, названіе *физической изомеріи* (см. § 47).

Непредѣльные углеводороды C_nH_{2n-4}

113. Многочисленныя изомерныя видоизмѣненія углеводородовъ $C_{10}H_{16}$, извѣстные подъ общимъ названіемъ *терпеновъ* или *камфеновъ*, значительно распространены въ растеніяхъ и составляютъ, такъ называемыя, *безкислородныя (углеводородныя) летучія (эфирныя) масла*. Обыкновеннѣйшими представителями этихъ маслъ могутъ служить видоизмѣненія *терпентиннаго масла*, или скипидара, добываемыя изъ разныхъ хвойныхъ растеній. Существуютъ также случаи образованія углеводородовъ

$C_{10}H_{16}$ химическими превращеніями. Такъ напр. изъ особаго алкоголя *борнеола* $C_{10}H_{18}O$ (борнееновой камфоры), чрезъ потерю воды, при дѣйствіи фосфорнаго ангидрида, происходитъ *борнеенъ* $C_{10}H_{16}$ точно также, какъ изъ эфильнаго алкоголя образуется эфиленъ; при сухой перегонкѣ каучука и гутта-перчи получается, между прочимъ, *каучинъ* $C_{10}H_{16}$. Отличаясь значительно одинъ отъ другаго по запаху и по отношенію къ поляризованному лучу свѣта, терпены вообще довольно близки по удѣльному вѣсу (0, 84—0, 87) и по точкѣ кипѣнія (160°—180°). Почти всѣ они жидки, но искуственно (изъ такъ называемой искуственной камфоры—твердаго хлористоводороднаго соединенія скипидара, нагрѣвая его съ мыломъ) можетъ быть получено и твердое видоизмѣненіе $C_{10}H_{16}$, наружностью похожее на камфору и называемое собственно *камфеномъ* (Berthelot). При различныхъ обработкахъ, изъ природныхъ терпеновъ легко получаются новыя изомерныя видоизмѣненія. Кромѣ того, терпены склонны переходить въ полимеры: дѣйствіемъ сѣрной кислоты на скипидаръ можетъ напр. быть приготовленъ *колофенъ* $C_{20}H_{32}$, нѣкоторые природные углеводороды (эфирныя масла) представляютъ также полимеры терпеновъ. Обладая вѣсомъ частицы въ полтора раза или два раза бо́льшимъ, чѣмъ терпены, вещества эти являются принадлежащими по составу къ рядамъ болѣе непредѣльнымъ (C_nH_{2n-6},C_nH_{2n-8}), по свойствамъ однакоже онѣ аналогичны терпенамъ. Способность соединяться прямо съ предѣльными частицами, свойственная всѣмъ непредѣльнымъ тѣламъ, въ углеводородахъ $C_{10}H_{16}$ выражается не рѣзко: особенно легко они вступаютъ въ соединеніе только съ галоидоводородными кислотами, при чемъ различныя изомерныя видоизмѣненія присоединяютъ различное количество частицъ кислоты, не доходящее, впрочемъ, до того, чтобы образующіяся соединенія были предѣльны. Углеводороды $C_{10}H_{16}$ также могутъ вступать въ соединеніе съ бо́льшимъ или мѐньшимъ количествомъ воды, но, вообще, образованіе этихъ соединеній происходитъ медленно, и только при особыхъ условіяхъ. Кристаллическій гидратъ скипидара—алкогольное вещество *терпинъ*, $C_{10}H_{20}O_2+H_2O$—получается при про-

должительномъ прикосновеніи скипидара съ водою, особенно—въ присутствіи азотной кислоты и виннаго спирта. Теряя послѣдовательно болѣе и болѣе воды, терпинъ переходитъ сначала (при высушиваніи, чрезъ отдѣленіе кристаллизаціонной воды) въ безводный терпинъ, $C_{10}H_{20}O_2$, потомъ (дѣйствіемъ кислотъ при нагрѣваніи и другихъ различныхъ реагентовъ) можетъ быть превращенъ въ *терпинолъ* $C_{20}H_{34}O = 2C_{10}H_{16} + H_2O = 2C_{10}H_{20}O_2 - 3H_2O$. Частицы, какъ галоидоводородныхъ, такъ и водныхъ соединеній терпеновъ оказываютъ однакоже мало способности къ сохраненію своей цѣлости: онѣ трудно подвергаются двойнымъ разложеніямъ, и оказываютъ стремленіе къ распаденію, при чемъ выдѣляется снова углеводородъ $C_{10}H_{16}$, обыкновенно уже не тожественный, а только изомерный съ первоначальнымъ.—

Терпены вообще довольно легко подвергаются окисленію: они поглощаютъ кислородъ воздуха, переходя въ смолы, вещества обыкновенно кислыя, обладающія возвышеннымъ вѣсомъ частицы; сильными же окисляющими реагентами, напр. кипяченіемъ съ азотной кислотой, нѣкоторые изъ терпеновъ могутъ быть превращаемы въ кислоты довольно простаго состава (скипидаръ можетъ, напр., давать терефталевую кислоту $C_8H_6O_4$).—Твердый углеводородъ $C_{10}H_{16}$ камфенъ способенъ прямо соединяться съ O и давать лавровую (обыкновенную) камфору $C_{10}H_{16}O$ (Berthelot).

114. Въ углеводородахъ ряда C_nH_{2n-6}, называемыхъ обыкновенно *ароматическими* углеводородами, также какъ и въ терпенахъ, непредѣльность выражается не рѣзко: количество одноатомныхъ паевъ, прямо присоединяющихся къ нимъ, не доходитъ до того, чтобы образовалась частица, представляющая предѣльный типъ C_nH_{2n+2} (ср. § 39), и вообще, самое присоединеніе происходитъ далеко не такъ энергично, какъ напр. у непредѣльныхъ веществъ C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2}. Напротивъ, углеводороды C_nH_{2n-6} обнаруживаютъ, въ большинствѣ случаевъ, характеристическую склонность къ замѣщеніямъ т. е. содержатся подобно предѣльнымъ веществамъ. Въ самомъ дѣлѣ, извѣстны цѣлые ряды производныхъ, которыя относятся къ этимъ углеводородамъ также, какъ

Углеводороды C_nH_{2n-6}.

различныя предѣльныя вещества къ углеводородамъ C^nH^{2n+2}.

Основываясь на выше изложенномъ, можно сдѣлать здѣсь, относительно способа соединенія углеродныхъ паевъ между собою, ту же догадку, какая выражена по поводу углеводородовъ C^nH^{2n-4}.—Руководясь понятіемъ о химическомъ строеніи, не трудно придти къ заключенію, что случаи изомеріи для углеводородовъ C^nH^{2n-6} могутъ быть многочисленны, и въ самомъ дѣлѣ, для нихъ извѣстно не мало изомеровъ. Кромѣ того, къ этимъ углеводородамъ, какъ и вообще къ тѣламъ значительной непредѣльности, могутъ быть отнесены нѣкоторыя соображенія относительно возможности изомеріи въ производныхъ, происходящихъ чрезъ соединеніе однѣхъ и тѣхъ же частицъ. Въ самомъ дѣлѣ, если группа обладаетъ болѣе чѣмъ 2-мя единицами свободнаго сродства, то ясно, что въ тѣхъ случаяхъ прямаго соединенія ея съ другими группами, гдѣ образовавшіяся частицы все еще не доходятъ до предѣла, эти частицы могутъ быть изомерны, не смотря на то, что тѣ группы, чрезъ соединеніе которыхъ онѣ произошли, были во всѣхъ случаяхъ тожественны: изомерія можетъ условливаться здѣсь тѣмъ, что соединеніе происходитъ, въ одномъ случаѣ, дѣйствіемъ единицъ сродства, принадлежащихъ однимъ—, въ другомъ случаѣ—принадлежащихъ другимъ паямъ углерода. Такъ напр. если химическое строеніе ацетилена выражается формулой $\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right.$ и если, слѣдовательно, каждый изъ двухъ паевъ угля сохраняетъ свободными двѣ единицы сродства, то, при соединеніи такого ацетилена съ одноатомной какой либо группой A', можетъ быть 2 случая:

$$\left\{\begin{matrix}CHA_2\\CH\end{matrix}\right. \quad и \quad \left\{\begin{matrix}CHA\\CHA.\end{matrix}\right.$$

115. Углеводороды C_nH^{2n-6} могутъ происходить чистою реакціею изъ такъ называемыхъ *ароматическихъ* одноатомныхъ кислотъ $C^nH^{2n-8}O^2$. Превращеніе это происходитъ при сухой перегонкѣ названныхъ кислотъ со щелочами и вполнѣ отвѣчаетъ полученію предѣльныхъ

углеводородовъ изъ предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ (см. § 106):

бензойная кислота — бензолъ

$$C_7H_6O_2 - CO_2 = C_6H_6$$

Въ тоже время, для ароматическихъ углеводородовъ встрѣчается и случай образованія, соотвѣтствующій происхожденію предѣльныхъ углеводородовъ изъ двуосновныхъ предѣльныхъ кислотъ (см. тамъ же). Кислота двуатомная *фталевая* даетъ напр. бензолъ также, какъ себациновая производитъ углеводородъ C_8H_{18}:

фталевая кислота

$$C_8H_6O_4 - 2CO_2 = C_6H_6.$$

Есть также случай происхожденія углеводорода $C_{2n}H_{n-6}$ чрезъ потерю воды: обыкновенная (лавровая) камфора $C_{10}H_{16}O$, теряя воду при нагрѣваніи съ ангидридомъ фосфорной кислоты, производитъ *цимолъ* $C_{10}H_{14}$. Далѣе, весь рядъ углеводородовъ C_nH_{2n-6} образуется при сухой перегонкѣ различныхъ веществъ, если температура была при этомъ довольно высока. Они въ особенности присутствуютъ въ дегтѣ, получаемомъ сухой перегонкой каменнаго угля (при приготовленіи свѣтильнаго газа) и находятся также въ нѣкоторыхъ сортахъ нефти. Наконецъ цимолъ встрѣчается въ царствѣ растительномъ: онъ представляетъ безкислородную составную часть масла римскаго тмина (Cuminum cyminum). Ароматическіе углеводороды, добываемые изъ продуктовъ сухой перегонки (изъ дегтя каменнаго угля и проч.), и другими упомянутыми выше способами, получили слѣдующія названія: C_6H_6—*бензолъ*, C_7H_8—*толуолъ*, C_8H_{10}—*ксилолъ*, C_9H_{12}—*кумолъ* и $C_{10}H_{14}$—*цимолъ*. Но углеводороды такого же состава могутъ быть приготовляемы, съ другой стороны, чистымъ синтетическимъ способомъ (ср. § 104),— дѣйствіемъ натрія на смѣсь галоидныхъ производныхъ предѣльныхъ C_nH_{2n+1}(J или Br) съ непредѣльными $C_nH_{2n-7}Br$ (Fittig и Follens), напр.

$$C_2H_5Br + C_6H_5Br + Na_2 = C_8H_{10} + 2NaBr.$$

Такіе углеводороды называются сообразно ихъ происхожденію: изъ іодистаго мэфила CH_3J и бромистаго фенила (однобромленнаго бензола) C_6H_5Br происходитъ этимъ способомъ *мэфилъ-фенилъ* C_7H_8, изъ бромистаго эфила C_2H_5Br и бромистаго фенила—*эфилъ-фенилъ* C_8H_{10}, изъ іодистаго мэфила и бромистаго бензила (однобромленнаго толуола)—*мэфилъ-бензилъ* C_8H_{10}—вещество того же эмпирическаго состава, какъ и эфилъ-фенилъ. Далѣе, изъ бромистыхъ эфила и бензила приготовленъ *эфилъ-бензилъ* C_9H_{12}, изъ бромистаго амила $C_5H_{11}Br$ и бромистаго фенила—*амилъ-фенилъ* $C_{11}H_{16}$. При сравненіи этихъ синтетически приготовленныхъ углеводородовъ съ получаемыми изъ дегтя каменнаго угля, оказалось, что нѣкоторые изъ нихъ между собою изомерны, другіе тожественны: толуолъ есть ничто иное, какъ мэфилъ-фенилъ, мэфилъ-бензилъ также тожественъ съ ксилоломъ, но только изомеренъ съ эфилъ-фениломъ. Можно принять съ большой вѣроятностью, что въ получаемыхъ синтетически углеводородахъ, сохраняется химическое строеніе радикаловъ, изъ которыхъ они сложились, и, слѣдовательно, при знакомствѣ съ этимъ послѣднимъ, можно будетъ сдѣлать заключеніе о ихъ собственномъ строеніи. Число изомерныхъ углеводородовъ C_nH_{2n-6}, способныхъ быть полученными синтетически, безъ сомнѣнія, очень значительно, и ихъ полное изученіе обѣщаетъ разъяснить всѣ случаи изомеріи описываемаго ряда, а между тѣмъ и нынѣ уже, какъ видно изъ сказаннаго, сдѣлалось ясно, что углеводороды дегтя каменнаго угля не представляютъ гомологовъ, вполнѣ соотвѣтствующихъ другъ другу по химическому строенію,—обстоятельство еще болѣе подтверждающееся нѣкоторыми изъ ихъ химическихъ отношеній.—По всей вѣроятности, и при сухой перегонкѣ, также какъ и въ различныхъ другихъ случаяхъ, могутъ получаться различные изомеры ароматическихъ углеводородовъ. Это, конечно, и было причиной, что показанія различныхъ лицъ о свойствахъ бензола, толуола и ихъ гомологовъ довольно разнорѣчивы.

Ароматическіе углеводороды всѣ вообще представляютъ безцвѣтныя, сильно-лучепреломляющія жидкости, способныя горѣть съ отдѣленіемъ сильной копоти. Они вообще

не растворимы въ водѣ и менѣе плотны, чѣмъ она. Точка ихъ кипѣнія довольно высока: бензолъ кипитъ, около 80°, болѣе сложные гомологи—около 100° и выше. Уже и въ физическихъ свойствахъ нѣкоторыхъ ароматическихъ углеводородовъ, гомологичныхъ по составу, замѣчается отсутствіе аналогіи; напр. бензолъ застываетъ въ кристаллы около +5, а толуолъ ниже —20° (ср. § 88). Еще яснѣе выражается это отсутствіе аналогіи въ химическихъ свойствахъ: толуолъ можно превратить въ особый алкоголь, способный окисляться въ кислоту (бензойную), а бензолъ не даетъ алкоголя, производящаго окисленіемъ кислоту. Химическія же отношенія, и преимущественно окисленіе разныхъ изомерныхъ видоизмѣненій ароматическихъ углеводородовъ (хромокислымъ каліемъ съ сѣрной кислотой), даютъ возможность судить и о томъ, какія изъ этихъ изомерныхъ видоизмѣненій наиболѣе—въ извѣстномъ отношеніи, по крайней мѣрѣ—соотвѣтствуютъ другъ другу. Такъ, толуолъ (мэфилъ-фенилъ), эфилъ-фенилъ и амилъ-фенилъ всѣ даютъ при окисленіи кислоту бензойную $C_7H_6O_2$, а ксилолъ (мэфилъ-бензилъ) и эфилъ-бензилъ производятъ терефталевую кислоту $C_8H_6O_4$. Легко быть можетъ, что и вообще всѣ тѣ ароматическіе углеводороды, въ которыхъ присутствуетъ остатокъ бензола—фенилъ $(C_6H_5)'$, будутъ превращаться въ бензойную, а всѣ заключающіе остатокъ толуола—бензилъ $(C_7H_7)'$—въ терефталевую кислоту.—

Кромѣ изомеровъ, которыхъ отношеніе такимъ образомъ, до нѣкоторой степени, разъяснены, существуютъ, по видимому, и еще нѣкоторыя видоизмѣненія мало изслѣдованныя: въ дегтѣ каменнаго угля присутствуетъ, (если справедливо наблюденіе Church'а) ~~*парабензолъ*~~, изомерный съ бензоломъ, кипящій около 97°; съ ксилоломъ ~~изомеренъ~~, быть можетъ, *петролъ* (изъ нѣкоторыхъ сортовъ нефти); для формулы C_9H_{12} извѣстны, по видимому, также нѣсколько изомеровъ: эта формула принадлежитъ не только кумолу изъ дегтя каменнаго угля и кумолу изъ кислоты куминовой ($C_{10}H_{12}O_2—CO_2=C_9H_{12}$), но также углеводородамъ, происходящимъ изъ ацетона C_3H_6O (см. § 168) усложненіями, при дѣйствіи веществъ отнимающихъ воду. Изъ этихъ послѣднихъ, углеводородъ, по-

лучаемый вліяніемъ сѣрной кислоты, называется *мезитиленомъ*, а для приготовленнаго превращеніемъ ацетона, сначала (дѣйствіемъ щелочей) въ *форонъ* $C_9H_{14}O$ $(=3C_3H_6O-2H_2O)$, потомъ (дѣйствіемъ фосфорнаго ангидрида)—въ углеводородъ $(C_9H_{14}O-H_2O=C_9H_{12})$, сохранено названіе кумола. Для такого кумола доказана способность превращаться окисленіемъ въ кислоту бензойную, но неизвѣстно тожественъ или только изомеренъ онъ съ мезитиленомъ. Далѣе, цимолъ $C_{10}H_{14}$, получаемый изъ камфоры, едва ли тожественъ съ цимоломъ, находящимся въ римскомъ тминѣ, такъ какъ продукты, получаемые дѣйствіемъ на нихъ брома, по видимому, не вполнѣ одинаковы. Съ обоими цимолами изомеренъ, быть можетъ, *парацимолъ*, получаемый поперемѣннымъ дѣйствіемъ брома и натрія на нѣкоторые терпены (углеводороды $C_{10}H_{16}$). Наконецъ, если справедливо показаніе, что между природными терпенами есть такіе, которые, (напр. летучее масло кубебы) имѣютъ частицу $C_{15}H_{24}$, то эти углеводороды являются, по эмпирическому составу, гомологами описываемыхъ углеводородовъ, но дѣйствительной аналогіи, аналогіи химическаго строенія и превращеній, здѣсь однако же нѣтъ. Непредѣльность углеводородовъ C_nH_{2n-6} выражается, когда реагируютъ на нихъ галоиды; хлора и брома можетъ присоединиться такимъ образомъ къ бензолу 6 паевъ. Водородъ въ состояніи выдѣленія также, кажется, способенъ соединяться съ бензоломъ, но продукты этой реакціи еще не изслѣдованы. Съ особенною легкостью подвергаются углеводороды C_nH_{2n-6} замѣщенію въ нихъ водорода галоидами и группой $(NO_2)'$; остатки ихъ, напр. (C_6H_5) и т. п., входя въ составъ различныхъ производныхъ, вообще вносятъ въ нихъ и эту склонность къ замѣщенію.

Углеводороды C_nH_{2n-8} и C_nH_{2n-10}.

116. Изслѣдованъ лучше одинъ только представитель ряда C_nH_{2n-8}—*циннамолъ* или *стиролъ* (Blyth и Hofmann) C_8H_8, относящійся къ коричной кислотѣ $C_9H_8O_2$ также, какъ бензолъ относится къ бензойной, и получающійся изъ нея соотвѣтственнымъ образомъ:

$$C_9H_8O_2-CO_2=C_8H_8.$$

Кромѣ того, стиролъ получается при сухой перегонкѣ нѣкоторыхъ смолистыхъ веществъ—драконовой крови, перувіанскаго бальзама—и содержится готовымъ въ жидкой стираксѣ, изъ которой получается перегонкой съ водою. Тожественность получаемыхъ такимъ образомъ продуктовъ впрочемъ далеко не доказана, а, напротивъ, скорѣе можно полагать, что здѣсь получаются изомеры; въ самомъ дѣлѣ, стиролъ изъ жидкой стираксы обладаетъ характеристической способностью переходить, при нагрѣваніи до 200°, въ полимеръ—твердое, прозрачное не кристаллическое тѣло—*метастиролъ*, а стиролъ нѣкоторыхъ другихъ происхожденій не подвергается такому превращенію. Сильно окисляющими реагентами стиролъ переводится въ бензойныя производныя, содержащія C_7 въ частицѣ—обстоятельство, указывающее на аналогію его съ толуоломъ и эфилъ-фениломъ и на то, что онъ, вѣроятно, можетъ быть полученъ присоединеніемъ къ фенилу группы C_2H_3 подобно тому, какъ толуолъ происходитъ присоединеніемъ мэфила къ фенилу. По физическимъ свойствамъ стиролъ близокъ къ углеводородамъ C_nH_{2n-6}, относительно которыхъ онъ играетъ, очевидно, туже роль, какъ эфиленъ и его гомологи относительно предѣльныхъ углеводородовъ. Въ самомъ дѣлѣ, онъ, подобно углеводородамъ C_nH_{2n}, вступаетъ въ прямое соединеніе съ галоидами, которые, однакоже, насколько это до сихъ поръ извѣстно, присоединяются къ нему легко только въ количествѣ 2-хъ паевъ, образуя тѣла, соотвѣтствующія по степени непредѣльности углеводородамъ C_nH_{2n-6}. Въ тоже время, стиролъ склоненъ и къ замѣщеніямъ, подобно углеводородамъ C_nH_{2n-6}.

Со стироломъ гомологичны по формулѣ, углеводородъ C_6H_4—твердое тѣло, получающееся дѣйствіемъ сѣрной кислоты на фенильный эфиръ $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$ и углеводородъ C_7H_6, образующійся чрезъ потерю воды изъ бензильнаго алкоголя C_7H_8O.

Изъ числа углеводородовъ C_nH_{2n-10} извѣстны, такъ называемые *холестерилины*—вещества съ высокимъ вѣсомъ частицы, изомерныя между собою и получаемыя изъ алкогольнаго тѣла *холестерина*, чрезъ отнятіе воды дѣй-

ствіемъ сѣрной или фосфорной кислоты:

холестеринъ
$$C_{26}H_{44}O - H_2O = C_{26}H_{42}.$$

Холестерилины представляютъ вообще твердыя, большею частію, кристаллическія тѣла (Zwenger). Сюда же можетъ быть отнесенъ углеводородъ $C_{20}H_{30}$, происходящій дѣйствіемъ натрія изъ тѣла $C_{20}H_{30}O$, представляющаго, быть можетъ, особый алкоголь, и полученнаго изъ смолы гальбанумъ (Mössmer).

Углеводороды C^nH^{2n-12}, C^nH^{2n-14}, C^nH^{2n-16} и C^nH^{2n-18}.

117. Формулѣ C^nH^{2n-12} отвѣчаетъ *нафталинъ* $C_{10}H_8$ и его изомеръ *метанафталинъ*, встрѣчающіеся между продуктами сухой перегонки. Метанафталинъ, полученный въ числѣ продуктовъ сухой перегонки смолъ, мало изслѣдованъ, а нафталинъ представляетъ одинъ изъ обыкновеннѣйшихъ продуктовъ разложенія углеродныхъ веществъ при калильной температурѣ; онъ присутствуетъ въ дегтѣ каменнаго угля и, вообще, образуется, если углеродистыя вещества, хотя бы и такія, которыя одарены незначительнымъ вѣсомъ частицы—какъ наприм. эфильный алкоголь, уксусная кислота и проч.—пропускаются въ видѣ паровъ чрезъ раскаленные сосуды или трубки. Онъ можетъ образоваться даже изъ болотнаго газа (см. § 103). Нафталинъ представляетъ твердое, бѣлое, летучее вещество, одаренное особымъ запахомъ, почти нерастворимое въ водѣ, но растворимое легко въ жидкихъ углеводородахъ и нѣсколько растворимое въ углеродистыхъ жидкостяхъ, содержащихъ кислородъ. Онъ кристаллизуется удобно, образуя ромбическія таблицы, плавится при 79°, кипитъ при 218°.—Соединяясь прямо съ хлоромъ, нафталинъ принимаетъ его 2 или 4 пая; соединеніе нафталина съ бромомъ заключаетъ 2 пая послѣдняго. Нафталинъ болѣе склоненъ, впрочемъ, подвергаться замѣщеніямъ, при чемъ количество замѣщаемаго въ немъ водорода условливается энергіей реакціи и можетъ послѣдовательно увеличиваться до того, что напр. съ хлоромъ происходитъ тѣло $C_{10}Cl_8$ (Laurent). Также легко подвергается нафталинъ и нитрованію—замѣщенію водорода группой $(NO_2)'$.—Нитрованные продукты, под-

вергаясь новымъ различнымъ превращеніямъ, даютъ возможность переходить къ другимъ производнымъ, галоидныя же производныя нафталина, представляющія многочисленные случаи изомеріи, а также и продукты его соединенія съ галоидами, почти не оказываютъ способности подвергаться двойнымъ разложеніямъ. Сильно окисляющіе реагенты, разрушая частію связь между углеродными паями нафталинной частицы, даютъ начало кислотамъ фталевой $C_8H_6O_4$ и щавелевой $C_2H_2O_4$. Въ нафталинѣ—веществѣ, которое даетъ при реакціяхъ прямаго соединенія продукты далеко не доходящіе до предѣла, и которое отличается прочностью частицы, способностью переносить весьма возвышенную температуру—паи угля, вѣроятно, связаны другъ съ другомъ значительнымъ числомъ единицъ сродства, и при томъ—такъ, что два пая отдѣляются отъ остальныхъ восьми легче, чѣмъ эти послѣдніе другъ отъ друга.

118. Къ углеводородамъ C_nH_{2n-14} принадлежатъ такъ называемые *дифенилъ* $C_{12}H_{10}$ (Fittig), *дибензилъ* $C_{14}H_{14}$ и *дикуминилъ* $C_{20}H_{26}$ (Cannizaro и Rossi), получаемые синтетически, подобно предѣльнымъ полимернымъ радикаламъ (см. § 106), при дѣйствіи натрія на галоидныя соединенія фенила, бензила и куминила, напр.

$$2C_6H_5Br + Na_2 = C_{12}H_{10} + 2NaBr$$
$$2C_7H_7Cl + Na_2 = C_{14}H_{14} + 2NaCl.$$

Вещества эти тверды, кристалличны и способны къ реакціямъ замѣщенія.

Представителями ряда C_nH_{2n-16} будутъ, по эмпирическому составу, мало извѣстный *хризенъ* $C_{12}H_8$ (Willams), углеводородъ $C_{13}H_{10}$ и *стильбенъ* $C_{14}H_{12}$. Всѣ они также тверды и кристаллизуются. Хризенъ впервые полученъ при сухой перегонкѣ янтаря, потомъ открытъ также въ дегтѣ каменнаго угля; углеводородъ $C_{13}H_{10}$ получается изъ особаго алкоголя, *бензгидрола* (см. § 141) $C_{13}H_{12}O$, выдѣленіемъ воды (Linnemann), а стильбенъ образуется при сухой перегонкѣ тіобензойнаго альдегида C_7H_6S.

Наконецъ, углеводородъ изъ всѣхъ наиболѣе богатый

углемъ и наиболѣе непредѣльный, отвѣчающій формулѣ C_nH_{2n-18}, будетъ *ретенъ* или *антраценъ* $C_{14}H_{10}$ (Fritzsche, Anderson). Онъ кристалличенъ, бѣлъ, плавится при 213° и находится, подобно нафталину, между продуктами разложенія органическихъ веществъ при высокихъ температурахъ. Антраценъ способенъ и къ прямымъ соединеніямъ, и къ замѣщеніямъ; для него извѣстны соединенія съ 6-ю паями брома и 2-мя паями хлора.

Сравнивая ряды углеводородовъ различной непредѣльности, легко замѣтить, для нѣкоторыхъ изъ нихъ, случаи полимеріи, если такъ можно выразится, случайной—полимеріи между веществами, не имѣющими ничего общаго по происхожденію. Полимеренъ напр. ацетиленъ C_2H_2 съ бензоломъ C_6H_6 и стироломъ C_8H_8, или также—валериленъ C_5H_8 съ терпенами $C_{10}H_{16}$.—

Группа 2-я. ГАЛОИДНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ.

119. Подъ именемъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ, разумѣются здѣсь всѣ вещества, состоящія изъ угля, водорода и галоидовъ, или изъ угля и галоидовъ. По отношенію къ углеводородамъ одинаковой съ ними предѣльности, эти производныя могутъ разсматриваться какъ продукты замѣщенія, происшедшія чрезъ замѣну большаго или меньшаго количества паевъ водорода равнымъ числомъ паевъ галоида. Такой взглядъ выражается въ номенклатурѣ галоидныхъ производныхъ прилагательными *охлоренный, обромленный* и т. д.; тѣло CH_3Cl, по отношенію къ болотному газу CH_4, является *одно-охлореннымъ* болотнымъ газомъ; $C_2H_2Br_2$, по отношенію къ эфилену,—*двуобромленнымъ* эфиленомъ; $C_{10}Cl_8$ представитъ *восьми-охлоренный* нафталинъ и проч. Относительно углеводородныхъ частицъ, или радикаловъ, отстоящихъ отъ предѣла далѣе, чѣмъ сравниваемыя съ ними галоидныя производныя, эти послѣднія могутъ называться галоидными соединеніями первыхъ; напр. CH_3Cl можно разумѣть какъ *хлористый мэфилъ*—соединеніе Cl съ $(CH_3)'$, $C_2H_4Br_2$ и $C_2H_2Br_2$ будутъ, въ томъ же смыслѣ, *бромистый эфиленъ и двубромистый ацетиленъ* т. е. соединенія C_2H_4 или C_2H_2 съ Br_2 и т. д. Смѣшанный взглядъ ведетъ къ одновременному употребленію тѣхъ и другихъ прилагательныхъ; напр. $C_2H_3Cl_3$, происшедшій чрезъ замѣщеніе хлоромъ одного пая водорода въ хлористомъ эфиленѣ $C_2H_4Cl_2$, можетъ назваться *одно-охлореннымъ хлористымъ эфиленомъ*, а производное того же состава, образовавшееся чрезъ замѣщеніе двухъ паевъ водорода въ хлористомъ эфилѣ C_2H_5Cl, явится *дву-охлореннымъ хлористымъ эфиломъ*. Подобнымъ же образомъ тѣло $C_{10}Cl_{10}$ будутъ *двухлористый восьми-охлоренный нафталинъ* и т. п. Очевидно такимъ образомъ, что вещество одного и тогоже состава, при сравненіи его съ различными другими тѣлами, можетъ получать

Отношеніе по составу къ другимъ веществамъ. Номенклатура.

различныя названія. Наконецъ, при сравненіи галоидныхъ производныхъ съ гидратными соединеніями (заключающими водяные остатки), галоидныя производныя представляются *галоидангидридами,—хлорангидридами, бромангидридами*, т. е. веществами, происшедшими чрезъ замѣщеніе водяныхъ остатковъ галоидами. Такимъ образомъ, хлористый мэфилъ CH_3Cl является хлорангидридомъ мэфильнаго алкоголя. $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$, бромистый эфиленъ $C_2H_4Br_2$—бромангидридомъ соотвѣтствующаго двуатомнаго алкоголя—эфилъ-гликола $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ и проч.

Общіе способы образованія.

Галоидныя производныя углеводородовъ происходятъ или замѣщеніемъ (водорода, водныхъ остатковъ и проч.), или прямымъ соединеніемъ; непредѣльныя изъ нихъ могутъ образоваться еще распаденіемъ предѣльныхъ. Производныя, богатыя галоидомъ, могутъ также вымѣнивать галоидъ на водородъ—дѣлаться менѣе охлоренными, менѣе обромленными и т. д.

Свободные галоиды, преимущественно хлоръ и бромъ (*), замѣщаютъ въ предѣльныхъ частицахъ водородъ, непосредственно соединенный съ углемъ, выдѣляя галоидоводородную кислоту:

$$C_nH_m + xCl_2 = C_nH_{m-x}Cl_x + xHCl$$

Если дѣйствію галоида подвергается непредѣльная частица, склонная къ прямымъ соединеніямъ, то галоидъ сначала присоединяется къ ней

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$$
$$C_2H_2 + Br_2 = C_2H_2Br_2$$
$$C_2H_2 + Br_4 = C_2H_2Br_4\ ,$$

но дѣйствуя далѣе, онъ можетъ замѣщать водородъ (ср. §§ 107 и 109). Такія реакціи прямаго соединенія

(*) Свободные хлоръ и бромъ реагируютъ вообще на органическія вещества съ особенною легкостью при содѣйствіи свѣта, или при нагрѣваніи и присутствіи свободнаго іода (Hugo Müller).

происходятъ не только при дѣйствіи свободнаго галоида, но и при дѣйствіи веществъ легко отдающихъ его, напр. пятихлористой сурьмы;

$$C_2H_4 + SbCl_5 = C_2H_4Cl_2 + SbCl_3$$

Легкость, съ которою охлореніе происходитъ въ присутствіи іода, зависитъ также, по всей вѣроятности, отъ дѣйствія образующагося тутъ трехлористаго іода.

Непредѣльныя частицы могутъ соединиться прямо и съ галоидоводородными кислотами, приближаясь или возвращаясь такимъ образомъ къ предѣлу:

$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J \text{ (Berthelot)}$$

діаллилъ

$$C_6H_{10} + HJ = C_6H_{11}J \text{ (Wurtz)}$$

$$C_6H_{10} + 2HJ = C_6H_{12}J_2 \text{ (Wurtz).}$$

Въ гидратныхъ соединеніяхъ, при дѣйствіи на нихъ галоидныхъ соединеній фосфора (*) или галоидоводородныхъ (хлористо-водородной и бромисто-водородной) кислотъ, можетъ происходить замѣщеніе водяныхъ остатковъ галоидомъ, при чемъ образуются галоидныя производныя углеводородовъ. Напр.

эфильный алкоголь

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = C_2H_5Cl + PCl_3O + HCl$$

$$\text{или } 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + PCl_3O = 3C_2H_5Cl + \left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + HCl = C_2H_5Cl + H_2O.$$

Кислородъ, прямо соединенный съ углемъ, также мо-

(*) Въ практикѣ, напр. при приготовленіи іодистаго мэфила, іодистаго эфила и т. п., обыкновенно подвергаютъ алкоголи совмѣстному дѣйствію іода и фосфора.

жетъ замѣщаться галоидами при дѣйствіи галоидныхъ соединеній фосфора; напр.

уксусный альдегидъ. хлористый (*) эфилиденъ.

$$C_2H_4O + PCl_5 = C_2H_4Cl_2 + PCl_3O \text{ (Wurtz)}$$

хлористый бензоилъ

или $C_7H_5OCl + PCl_5 = C_7H_5Cl_3 + PCl_3O$ (Шишковъ и Rosing)

Галоидныя производныя могутъ терять, при дѣйствіи щелочей, или при нагрѣваніи, галоидоводородную кислоту, производя такія же производныя непредѣльныя и содержащія менѣе галоида:

хлористый эфиленъ — хлористый винилъ

$$C_2H_4Cl_2 - HCl = C_2H_3Cl$$

однохлоренный хлористый эфиленъ — двуохлоренный эфиленъ

$$C_2H_3Cl_3 - HCl = C_2H_2Cl_2.$$

Реакція обратная замѣщенію водорода галоидами происходитъ при дѣйствіи водорода въ состояніи выдѣленія; производныя болѣе охлоренныя могутъ, такимъ образомъ, переходить въ тѣла содержащія менѣе хлора и даже въ углеводороды:

$$CCl_4 + H_2 = CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 + 2H_2 = CH_3Cl + 2HCl$$
$$CHCl_3 + 3H_2 = CH_4 + 3HCl.$$

Интересный случай подобной же обратной реакціи представляетъ дѣйствіе іодоводородной кислоты на галоидныя производныя, при чемъ іодъ выдѣляется въ свободномъ состояніи (Wanklyn, Kekulé, A.W.Hofmann):

іодоформъ. — іодистый мэфиленъ

$$CHJ_3 + HJ = CH_2J_2 + J_2$$

іодистый эфиленъ — іодистый эфилъ.

$$C_2H_4J_2 + HJ = C_2H_5J + J_2$$

(*) Называющійся также, по другому способу своего происхожденія, *одно-охлореннымъ хлористымъ эфиломъ.*

Такое возстановляющее дѣйствіе іодистоводородной кислоты смѣшивается съ замѣщающимъ, когда она реагируетъ на нѣкоторые многоатомные алкоголи. Одна часть водныхъ остатковъ въ этихъ послѣднихъ замѣщается тогда водородомъ, а другая іодомъ (Erlenmeyer и Wanklyn).

глицеринъ (трехатомный алкоголь) — іодистый псейдопропилъ

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3+5HJ=C_3H_7J+3H_2O+2J_2$$

маннитъ (шести-атомный алкоголь) — одинъ изъ іодистыхъ псейдогексиловъ

$$\left.\begin{matrix}C_6H_8\\H_6\end{matrix}\right\}O_6+11HJ=C_6H_{13}J+6H_2O+5J_2$$

Реакціи эти, вѣроятно, происходятъ такъ, что сначала замѣщеніемъ образуются галоидныя производныя или непредѣльныя, или содержащія столько паевъ галоида, сколько въ алкоголѣ было водяныхъ остатковъ (см. выше образованіе галоидныхъ производныхъ углеводородовъ дѣйствіемъ галоидоводородныхъ кислотъ на алкоголь), а потомъ эти производныя подвергаются возстановляющему дѣйствію іодистоводородной кислоты. Непредѣльныя галоидныя производныя углеводородовъ могутъ, въ самомъ дѣлѣ, при дѣйствіи іодоводородной кислоты, присоединять водородъ. Напр.

іодистый аллилъ — іодистый псейдопропилъ

$$C_3H_5J+2HJ=C_3H_7J+J_2 \text{ (Simpson).}$$

Галоидныя производныя углеводородовъ простѣйшаго состава, содержащія мало водорода и много галоида, а также производныя, не содержащія водорода (хлороуглероды), получаются большею частію особыми реакціями: напр. хлороформъ $CHCl_3$ образуется при разрушеніи различныхъ болѣе сложныхъ частицъ, подвергнутыхъ одновременному дѣйствію охлоряющихъ и окисляющихъ реагентовъ; іодоформъ CHJ_3 получается подобнымъ образомъ изъ виннаго спирта. Иногда галоидныя

производныя углеводородовъ происходятъ при разложеніи другихъ галоидныхъ производныхъ болѣе сложнаго состава. Такъ, напр. хлороформъ образуется изъ трихлороуксусной кислоты реакціей, соотвѣтствующей образованію болотнаго газа изъ кислоты уксусной (см. § 106):

трихлороуксусная кислота — хлороформъ

$$C_2HCl_3O_2 - CO_2 = CHCl_3$$

Далѣе, четыреххлористый углеродъ CCl_4 образуется, напр., не только совершеннымъ замѣщеніемъ водорода въ болотномъ газѣ, или въ продуктахъ его охлоренія

хлороформъ

$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl \quad ,$$

но также дѣйствіемъ хлора при высокой температурѣ на пары углесѣры CS_2 (Kolbe), или нагрѣваніемъ послѣдней съ пяти-хлористой сурьмой, (A.W.Hofmann), при чемъ выдѣляется свободная сѣра; пропусканіе паровъ четыреххлористаго углерода, смѣшанныхъ съ хлоромъ, чрезъ раскаленныя трубки даетъ начало Julin'ову хлороуглероду или двухлористому восьми-охлоренному нафталину $C_{10}Cl_8Cl_2$ (Regnault). Такъ какъ отъ хлороуглеродовъ можно перейти къ галоиднымъ производнымъ, содержащимъ водородъ или къ углеводородамъ (см. § 103), а тѣла эти сами способны къ новымъ превращеніямъ, то образованіе хлороуглеродовъ изъ углесѣры, получаемой прямымъ соединеніемъ угля и сѣры, представляетъ одинъ изъ случаевъ синтеза органическихъ веществъ изъ элементовъ.

Изомерія галоидныхъ производныхъ углеводородовъ.

120. Руководясь понятіями о химическомъ строеніи, не трудно придти a priori къ заключенію, что случаи изомеріи должны быть здѣсь довольно многочисленны,—что для галоидныхъ производныхъ извѣстной предѣльности, они многочисленнѣе, чѣмъ для углеводородовъ такой же предѣльности, и что число теоретически-возможныхъ изомеровъ возрастаетъ въ извѣстной степени вмѣстѣ съ увеличеніемъ числа паевъ галоида, находящихся въ со-

ставѣ. Такимъ образомъ, напр., для предѣльнаго углеводорода C_3H_8 возможенъ только одинъ случай химическаго строенія (ср. § 105), а для его одноохлореннаго производнаго—два случая:

$$\overset{1.}{\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2Cl \end{cases}} \text{ и } \overset{2.}{\begin{cases} CH_3 \\ CHCl = CH(CH_3)_2Cl; \\ CH_3 \end{cases}}$$

для двуохлореннаго производнаго $C_3H_6Cl_2$ возможны, вѣроятно, 4 случая:

$$\overset{1.}{\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2Cl \end{cases}}, \overset{2.}{\begin{cases} CH_3 \\ CHCl \\ CH_2Cl \end{cases}}, \overset{3.}{\begin{cases} CH_3 \\ CCl_2 \\ CH_3 \end{cases}} \text{ и } \overset{4.}{\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CHCl_2. \end{cases}}$$

Число этихъ случаевъ, очевидно, опредѣляется, прежде всего, числомъ случаевъ изомеріи тѣхъ углеводородныхъ радикаловъ нечетноатомныхъ или четноатомныхъ (непредѣльныхъ частицъ), которые, въ галоидныхъ производныхъ, находятся въ соединеніи съ галоидами. Кромѣ того, въ непредѣльныхъ галоидныхъ производныхъ, число теоретически-возможныхъ случаевъ изомеріи, вѣроятно, увеличивается еще отъ различія паевъ, сродство которыхъ остается свободнымъ (см. § 114). Для галоидныхъ производныхъ углеводородовъ, заключающихъ 2 пая угля въ составѣ, будутъ, такимъ образомъ, возможны слѣдующіе изомеры: для C_2H_5Cl—одинъ случай, потому что возможенъ только одинъ случай химическаго строенія радикала C_2H_5 (см. § 46); для $C_2H_4Cl_2$—два случая, условливаемые двумя случаями химическаго строенія радикала C_2H_4, (см. § 108); для $C_2H_2Cl_2$—четыре случая; изъ нихъ два опредѣляются различіемъ химическаго строенія группы C_2H_2, а другіе два—различіемъ роли паевъ угля, которымъ принадлежитъ свободное сродство, а именно:

$$\overset{1.}{\begin{cases} CHCl_2 \\ CH \end{cases}}, \overset{2.}{\begin{cases} CHCl \\ CHCl \end{cases}}, \overset{3.}{\begin{cases} CH_2 \\ CCl_2 \end{cases}}, \overset{4.}{\begin{cases} CH_2Cl \\ CCl. \end{cases}}$$

Изомерія предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ.

121. Предѣльныя изъ описываемыхъ производныхъ наиболѣе изслѣдованы. Для нихъ, собственно, фактически извѣстно не мало случаевъ изомеріи, но, въ большинствѣ случаевъ, нѣтъ еще достаточно данныхъ, для того, чтобы судить о химическомъ строеніи этихъ изомерныхъ частицъ и объяснить, такимъ образомъ, причину ихъ различія. Только для немногихъ галоидныхъ производныхъ можетъ быть дано это объясненіе съ нѣкоторою вѣроятностью. Можно напр., принимая для эфилена строеніе $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ (см. § 108), полагать, что хлористый эфиленъ долженъ имѣть формулу $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{cases}$, и объяснять его изомерію съ хлористымъ эфилиденомъ тѣмъ, что послѣдній имѣетъ строеніе $\begin{cases} CH_3 \\ CHCl_2 \end{cases}$. Въ самомъ дѣлѣ, хлористый эфилиденъ происходитъ изъ уксуснаго альдегида (см. § 119), замѣщеніемъ кислорода хлоромъ, а для уксуснаго альдегида, C_2H_4O, есть причины принимать строеніе, выражаемое формулой $\begin{cases} CH_3 \\ CHO \end{cases}$.— И въ другихъ случаяхъ, гдѣ есть основаніе для сужденія о химическомъ строеніи веществъ, дающихъ, опредѣленными превращеніями, галоидныя производныя, является возможность дѣлать, подобнымъ же образомъ, заключеніе о строеніи этихъ послѣднихъ. Изомерные хлорангидриды C_3H_7Cl, происходящіе изъ изомерныхъ алкоголей $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix}\right\}O$, которыхъ строеніе будетъ:

$$\left.\begin{matrix} \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases} \\ H \end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} CH\,(CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\}O,$$

безъ сомнѣнія, имѣютъ соотвѣтствующее строеніе—

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2Cl \end{cases} \quad \text{и} \quad \begin{cases} CH_3 \\ CHCl \\ CH_3 \end{cases}.—$$

Вообще, можно сказать, что изомерныя между собою галоидныя производныя происходятъ, обыкновенно, или изъ веществъ различныхъ не аналогичными превращеніями, какъ въ первомъ изъ приведенныхъ случаевъ, или бываютъ, какъ во второмъ случаѣ, продуктами аналогичныхъ превращеній тѣлъ изомерныхъ между собою. По мѣрѣ изученія хода превращенія и химическаго, строенія частицъ, производящихъ галоидныя производныя, уясняются, конечно, и понятія о химическомъ строеніи этихъ послѣднихъ. Надобно, однакоже, замѣтить, что заключенія выведенныя изъ аналогій требуютъ здѣсь нѣкоторой осторожности: какъ ни близки, вообще, между собою производныя хлористыя и бромистыя, но между ними встрѣчаются иногда замѣчательныя различія; напр. *хлористый* эфилъ C_2H_5Cl, при замѣщеніи двухъ паевъ водорода хлоромъ, даетъ $C_2H_3Cl_3$—такъ называемый *двуохлоренный хлористый* эфилъ, и это послѣднее тѣло изомерно, а не тожественно съ *однохлоренным двухлористымъ* эфиленомъ, получаемымъ чрезъ замѣщеніе хлоромъ одного пая водорода въ *хлористомъ* эфиленѣ $C_2H_4Cl_2$, а между тѣмъ, изъ *бромистаго* эфила C_2H_5Br и *двубромистаго* эфилена получаются обромленіемъ не два изомерныхъ вещества, съ формулой $C_2H_3Br_3$, а одно и то же тѣло этого состава—тѣло, которое съ одинаковымъ правомъ можетъ быть названо или *однобромленнымъ двубромистымъ* эфиленомъ, или *двуобромленнымъ бромистымъ* эфиломъ. Кромѣ того, къ галоиднымъ производнымъ углеводородовъ относятся, по преимуществу, нѣкоторыя наблюденія надъ случаями изомеріи необъяснимой однимъ различіемъ химическаго строенія. Если правильность такихъ наблюденій подтвердится, то придется принять различіе единицъ сродства у многоатомныхъ паевъ. (*) Сюда относятся, напр. указанія на существованіе 2-хъ изомеровъ CH_3Cl (Kolbe, Baeyer), 3-хъ изомеровъ $C_2H_4Br_2$ (Wurtz, Caventou) и 3-хъ изомеровъ

(*) Такое различіе могло бы быть или, постояннымъ т. е. гнѣздящимся въ самой натурѣ пая, или преходящимъ—зависящимъ отъ условій, подъ которыми, въ данномъ случаѣ, происходило химическое дѣйствіе.

$C_2H_3Cl_3$ (Regnault, Hübner), а между тѣмъ, для первой формулы мыслимъ только одинъ случай химическаго строенія, для двухъ послѣднихъ—только по два случая химическаго строенія для каждой.

Свойства предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ

122. Большинство предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ представляетъ, при средней температурѣ, безцвѣтныя, сильно-лучепреломляющія, летучія жидкости, обыкновенно, болѣе плотныя, чѣмъ вода. Съ одной стороны, чѣмъ проще ихъ составъ, и чѣмъ менѣе въ нихъ галоида, тѣмъ онѣ летучѣе, съ другой—хлористыя бываютъ летучѣе соотвѣтствующихъ бромистыхъ, бромистыя летучѣе іодистыхъ (ср. § 82). Такимъ образомъ, хлористый мэфилъ CH_3Cl—газообразенъ, бромистый мэфилъ CH_3Br—жидокъ и кипитъ около $+13^0$, іодистый мэфилъ CH_3J кипитъ при $+43$; далѣе, хлористый мэфиленъ CH_2Cl_2 кипитъ около 40^0, хлороформъ $CHCl_3$ при 61^0, а четыреххлористый углеродъ CCl_4 при 77^0.—Впрочемъ химическое строеніе самаго углеводороднаго радикала тоже имѣетъ значительное вліяніе на летучесть,

напр. $C_4H_9Cl = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2Cl \end{cases}$ хлористый *нормальный* бутилъ

кипитъ около 70^0, а $C_4H_9Cl = C(CH_3)_3Cl$—хлористый *третичный* псейдобутилъ (тримэфилированный мэфилъ) (см. § 46)—при 50^0—51^0.—Изъ числа бромистыхъ производныхъ тѣ, которыя содержатъ довольно много угля и галоида въ частицѣ, нерѣдко бываютъ тверды, а изъ числа іодистыхъ имѣютъ твердый видъ даже и нѣкоторыя соединенія, обладающія довольно простымъ составомъ, но содержащія много іода относительно другихъ составныхъ частей; напр. *іодоформъ* CHJ_3, *четырех-іодистый ацетиленъ* $C_2H_2J_4$ и *двуіодистый эфиленъ* $C_2H_4J_2$—представляютъ кристаллическія тѣла. Въ особенности, интересно здѣсь то, что изомеръ іодистаго эфилена происходящій присоединеніемъ іодоводородной кислоты къ ацетилену ($C_2H_2 + 2HJ = C_2H_4J_2$), жидокъ при обыкновенной температурѣ (Berthelot). Послѣднее обстоятельство указываетъ ясно, что обобщенія, касающіяся отношенія физическаго состоянія галоидныхъ производныхъ къ ихъ составу, толь-

ко приблизительны.—Хлористыя и бромистыя производныя углеводородовъ, обыкновенно болѣе или менѣе горючи; они даютъ пламя съ характеристичнымъ зеленымъ окрайкомъ и выдѣляютъ при горѣнiи хлоръ и бромъ въ видѣ галоидоводородной кислоты. Iодистыя производныя горятъ вообще трудно и при быстромъ нагрѣванiи издаютъ фiолетовые пары свободнаго iода.

Со стороны химическихъ свойствъ многiя изъ веществъ описываемаго отдѣла замѣчательны по легкости, съ которою они вступаютъ въ двойныя разложенiя, вымѣнивая свой галоидъ на эквивалентное количество другихъ элементовъ или группъ. При этомъ, галоидъ выдѣляется всего чаще, или въ видѣ галоидоводородной кислоты, или въ видѣ соединенiя съ металломъ. Напр.

$$CH_3Cl + H_2 = CH_4 + HCl$$

цинкмэфилъ

$$2CH_3J + 2Zn = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} Zn + ZnJ_2$$

эфильный алкоголь

$$C_2H_5Br + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + KBr$$

эфильный эфиръ

$$C_2H_5J + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NaJ$$

уксуснокислый калiй — двууксусный эфилъ-гликолъ

$$C_2H_4Br_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ka \end{matrix}\right\} O\right) = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ 2(C_2H_3O) \end{matrix}\right\} O_2 + 2KBr$$

эфиламинъ

$$C_2H_5Br + H_3N = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + HBr$$

дiэфиламинъ

$$2C_2H_5Br + H_3N = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + 2HBr$$

тримэфиламинъ

$$3CH_3J + H_3N = (CH_3)_3N + 3HJ$$ и т. д.

Такія разложенія даютъ возможность производить многочисленныя превращенія—образовать массу разнообразныхъ новыхъ соединеній, и дѣлаютъ галоидныя производныя важными съ научно-практической стороны. Всего легче вступаютъ въ двойное разложеніе іодистыя вещества, бромистыя—труднѣе, а хлористыя часто вовсе не способны подвергаться ему. Особенно замѣчательно то, что изъ различныхъ изомеровъ одни бываютъ способнѣе претерпѣвать реакціи въ одномъ, другіе—въ другомъ направленіи. Такъ, іодистый амилъ $C_5H_{11}J$, полученный изъ обыкновеннаго амильнаго алкоголя $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$, болѣе склоненъ къ двойнымъ разложеніямъ, а изомеръ его приготовленный прямымъ соединеніемъ амилена C_5H_{10} съ іодоводородной кислотой, хотя и можетъ вымѣнивать свой іодъ, но особенно легко теряетъ HJ и выдѣляетъ амиленъ, изъ котораго онъ произошелъ.—Въ производныхъ, содержащихъ нѣсколько паевъ галоида, часто не всѣ паи его выдѣляются съ одинаковою легкостью. Напр. бромистый эфиленъ $C_2H_4Br_2$, во многихъ случаяхъ, отдаетъ только одинъ пай брома, и одноатомный его остатокъ $(C_2H_4Br)'$—*однобромленный эфилъ* входитъ тогда въ новыя соединенія. Тотъ же бромистый эфиленъ, при реакціяхъ болѣе энергичныхъ, выдѣляетъ два пая брома, и производитъ вещества содержащія двуатомный эфиленъ.

Кромѣ галоидныхъ предѣльныхъ производныхъ, содержащихъ одинъ только галоидъ, существуютъ и смѣшанныя, заключающія, напр. два различныхъ галоида; таковы: хлор-іодоформъ $CHCl_2J$, бром-іодоформъ $CHBr_2J$, хлор-іодэфиленъ C_2H_4ClJ и т. п.

Непредѣльныя галоидныя производныя углеводородовъ.

123. Изъ наименѣе непредѣльныхъ производныхъ, обладающихъ двумя только единицами свободнаго сродства, извѣстны, преимущественно, простѣйшіе члены, заключающіе C_2 и C_3 въ частицѣ, а болѣе другихъ изслѣдовано соединеніе C_3H_5J—*іодистый аллилъ*, приготовляемый, обыкновенно, дѣйствіемъ іодистаго фосфора на соотвѣтствующій трех-атомный алкоголь глицеринъ $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ (ср. § 119). Непредѣльныя галоидныя производ-

ныя углеводородовъ представляютъ летучія жидкости, иногда склонныя къ прямому соединенію (преимущественно съ галоидами) и переходу въ предѣльныя вещества, но способныя также подвергаться двойнымъ разложеніямъ, съ образованіемъ новыхъ непредѣльныхъ тѣлъ. Положительныхъ фактовъ, относящихся къ изомеріи этихъ веществъ, еще нѣтъ, но за то, для C_2H_3Br *бромистаго винила* или *однобромленнаго эфилена* и его аналоговъ по непредѣльности—$C_2H_2Br_2$ и C_2H_2ClBr—извѣстны случаи перехода въ полимеры—твердыя, не летучія вещества (A.W.Hofmann, Савичъ, Hugo Müller).—Кромѣ соединеній винила и аллила, къ галоиднымъ производнымъ, отвѣчающимъ по непредѣльности углеводородомъ C_nH_{2n}, могутъ быть отнесены еще соединенія терпеновъ съ двумя частицами галоидоводородной кислоты ($C_{10}H_{16}+2HCl=C_{10}H_{18}Cl_2$), соединеніе діаллила съ одной частицей іодоводорода ($C_6H_{10}+HJ=C_6H_{11}J$), соединеніе бензола съ шестью паями хлора ($C_6H_6+Cl_6=C_6H_6Cl_6$) и т. п.

Простѣйшія галоидныя производныя съ 4-мя единицами свободнаго сродства не извѣстны почти вовсе, а изъ болѣе сложныхъ, изслѣдованы по преимуществу производныя, происходящія изъ терпеновъ, соединеніемъ съ одной частицей галоидоводородной кислоты.—Отсутствіе способности вполнѣ возвращаться къ предѣлу, характеризующее терпены, сохраняется и въ этихъ производныхъ. Тѣла эти имѣютъ мало склонности вступать въ двойныя разложенія, а скорѣе выдѣляютъ углеводородъ, изъ котораго они произошли, и приближаются, по этому свойству, къ предѣльнымъ галоиднымъ производнымъ, образующимся чрезъ соединеніе нѣкоторыхъ углеводородовъ C_nH_{2n} (амилена и проч.) съ галоидоводородной кислотой.—Для галоидоводородныхъ соединеній терпеновъ, также какъ и для самихъ этихъ углеводородовъ, извѣстны многочисленныя изомерныя измѣненія, часто весьма близкія одно къ другому, и отличающіяся преимущественно содержаніемъ къ поляризованному лучу свѣта, иногда же значительно разнящіяся и по наружнымъ свойствамъ. Изъ французскаго скипидара (терпена изъ Pinus maritima), дѣйствіемъ хлористоводородной кислоты, получаются напр. вмѣстѣ жидкое соединеніе

$C_{10}H_{17}Cl$ и твердое камфароподобное тѣло того же состава—такъ называемая *искуственная камфора* (ср. § 113).

Галоидныя производныя типа $Cn(HCl)_{2n-6}$, представляющія довольно много случаевъ изомеріи, относятся къ ароматическимъ углеводородамъ также, какъ производныя $Cn(HCl)_{2n+2}$ къ углеводородамъ предѣльнымъ, и получаются реакціями аналогичными способамъ происхожденія предѣльныхъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ. Галоидныя производныя углеводородовъ высшей непредѣльности представляютъ большею частію твердыя кристаллическія вещества, мало способныя вымѣнивать свой галоидъ на новые паи или группы. Тѣ изъ нихъ, которыя произошли прямымъ присоединеніемъ галоида къ углеводородамъ высшей непредѣльности (бензолу, нафталину и проч.), легко распадаются, теряя половину своего галоида въ соединеніи съ водородомъ, и образуя производное, представляющее продуктъ замѣщенія. Напр.

Четырехлористый нафталинъ.

$$C_{10}H_8+Cl_4=C_{10}H_8Cl_4$$

а

двуохлоренный нафталинъ.

$$C_{10}H_8Cl_4-2HCl=C_{10}H_6Cl_2.$$

Такіе продукты замѣщенія, напр. охлоренные нафталины, суть вообще весьма прочныя соединенія, отдающія галоидъ почти только тогда, когда вся частица ихъ подвергается разрушенію. Продукты эти способны обыкновенно къ прямымъ соединеніямъ въ той же степени, какъ и углеводороды, изъ которыхъ они произошли. Случаевъ изомеріи встрѣчается здѣсь, именно—въ различныхъ производныхъ нафталина, весьма много, и эта изомерія выражается уже въ различіи кристаллической наружности веществъ (Laurent).

Группа 3-я. НИТРОПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ.

124. Группа (NO_2)—азотноватый окиселъ, (радикалъ азотной кислоты $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$), соединяется съ непредѣльными веществами прямо, а въ предѣльныхъ замѣщаетъ водородъ пай за пай, подобно галоидамъ. Образующіяся такими реакціями тѣла—такъ называемыя *нитропроизводныя*—могутъ быть разсматриваемы параллельно галоиднымъ производнымъ. Будучи, по происхожденію, аналогами галоидныхъ производныхъ, нитропроизводныя обладаютъ однакоже своеобразнымъ характеромъ, условливаемымъ особенностями азотноватой группы и ея сложной натурой.—

Настоящія нитропроизводныя и производныя азотистой кислоты.

Такъ какъ азотъ можетъ дѣйствовать тремя или пятью единицами сродства, то понятно, что для группы (NO_2) могутъ существовать два способа присоединенія къ другимъ паямъ и группамъ. Если въ ней дѣятельны только три единицы азотнаго сродства, то ея присоединеніе совершается сродствомъ кислороднымъ, если же дѣйствуютъ всѣ пять единицъ азотнаго сродства, то четыре изъ нихъ связываются сродствомъ двухъ паевъ кислорода, а пятая условливаетъ соединеніе группы $(NO_2)'$ съ другими паями или группами. Такимъ образомъ, для веществъ, содержащихъ группу $(NO_2)'$, мыслимы два рода особой изомеріи, условливаемой способомъ присоединенія этой группы, а различіе химическаго содержанія разныхъ тѣлъ, заключающихъ $(NO_2)'$, къ однимъ и тѣмъ же реагентамъ, придаетъ вѣроятность высказанному предположенію. Настоящими нитропроизводными могутъ быть названы вещества, въ которыхъ группа $(NO_2)'$ удерживается азотнымъ сродствомъ; тѣ же производныя, гдѣ присоединеніе этой группы происходитъ сродствомъ кислороднымъ, будутъ, собственно говоря, представлять производныя азотистой кислоты—такія вещества, гдѣ ради-

калъ этой кислоты (NO), связанъ посредствомъ кислорода, съ какою либо группою R

$$\left.\begin{matrix}(NO)'\\R'\end{matrix}\right\}O \quad , \quad \left.\begin{matrix}2(NO)'\\R''\end{matrix}\right\}O_2 \text{ и проч.}$$

Съ этой точки зрѣнія, они являются параллельными производнымъ другихъ кислотъ—такъ называемымъ сложнымъ эфирамъ (см. § 128), напр. азотнокислому эфилу, сѣрнокислому эфилу

$$\left.\begin{matrix}(NO_2)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \quad , \quad \left.\begin{matrix}(SO_2)''\\2(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O_2 \text{ и проч.}$$

Для строгаго разграниченія настоящихъ нитропроизводныхъ отъ производныхъ азотистой кислоты, въ настоящее время, однако, во многихъ случаяхъ, еще не достаетъ наблюденій.

Номенклатура и способы происхожденія.

125. Нитропроизводныя приравниваютъ обыкновенно къ тѣламъ, изъ которыхъ онѣ могутъ считаться происшедшими чрезъ замѣщеніе водорода, и обозначаютъ ихъ прибавленіемъ къ имени этихъ тѣлъ словъ *нитро*—,*динитро*—или *бинитро-*,*тринитро*—,или прилагательныхъ *нитрованный*, *двунитрованный* и т. д. Такимъ образомъ, производное $C(NO_2)_4$ будетъ *четырех-нитрованный форменъ* (четырехнитрованный болотный газъ), $C_6H_5(NO_2)$ будетъ *нитробензолъ*, $C_6H_4(NO_2)_2$—*динитробензолъ*, $C_{10}H_5(NO_2)_3$—*тринитронафталинъ* и т. д. Такая номенклатура, служащая для настоящихъ нитропроизводныхъ, употребляется нерѣдко и для тѣхъ, которые хотя и представляютъ, по всей вѣроятности, производныя азотистой кислоты, но еще не достаточно изслѣдованы для того, чтобы положительно уяснилась ихъ натура; тѣ же вещества, въ которыхъ присутствіе радикала азотистой кислоты (NO)', соединеннаго съ остальной частью состава посредствомъ кислорода, не подлежитъ сомнѣнію, называются *азотистокислыми*, напр. *азотистокислый эфилъ*, *азотистокислый амилъ* и проч. Нитропроизводныя, и при томъ, какъ кажется, обоихъ родовъ, происходятъ или замѣщеніемъ или соединеніемъ. Замѣщеніе

совершается обыкновенно, при дѣйствіи крѣпкой азотной кислоты, при чемъ водородъ, подвергающійся замѣщенію, выдѣляется въ видѣ воды. Напр.

$$C_6H_6 + NHO_3 = C_6H_5(NO_2) + H_2O$$

или

$$C_{10}H_8 + 3NHO_3 = C_{10}H_5(NO_2)_3 + 3H_2O.$$

Большее или меньшее количество замѣщаемаго водорода опредѣляется продолжительностью и энергіей реакціи. Присутствіе веществъ, жадно соединяющихся съ водою, вообще, способствуетъ нитрованію: смѣсь крѣпкихъ азотной и сѣрной кислотъ нитруетъ энергичнѣе, чѣмъ одна азотная кислота. Вмѣсто азотной кислоты нерѣдко употребляютъ смѣсь сѣрной кислоты съ азотнокислой солью, напр. съ селитрой.—Тѣ вещества, которыя окисляются азотною кислотою при нагрѣваніи, бываютъ иногда, тѣмъ не менѣе, способны нитроваться, если дѣйствіе происходитъ въ холодѣ, а для нѣкоторыхъ весьма легко окисляемыхъ веществъ, напр. для терпеновъ, нитропроизводныхъ неизвѣстно вовсе. Производныя азотистой кислоты (не настоящія нитропроизводныя) могутъ происходить и двойнымъ разложеніемъ гидратныхъ соединеній съ ангидридомъ азотистымъ. Такимъ образомъ происходитъ, напр., изъ эфильнаго алкоголя, азотистокислый эфилъ (сложный эфильный эфиръ азотистой кислоты)

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + N_2O_3 = 2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\NO\end{matrix}\right\}O\Big) + H_2O.$$

Образованіе это представляетъ, собственно говоря, замѣщеніе водорода водянаго остатка, радикаломъ кислоты азотистой.—Тѣ изъ непредѣльныхъ тѣлъ, которыя особенно склонны къ прямымъ соединеніямъ, могутъ образовать нитропроизводныя, при дѣйствіи оранжевыхъ паровъ азотноватаго окисла, соединяясь съ нимъ при обыкновенной температурѣ или при содѣйствіи нагрѣ-

ванія. Такой реакціи подвергаются напр. эфиленъ (Семеновъ), амиленъ (Guthrie) и т. п.

$$C_2H_4 + 2NO_2 = C_2H_4(NO_2)_2$$
$$C_5H_{10} + 2NO_2 = C_5H_{10}(NO_2)_2.$$

Происходятъ ли при этой реакціи преимущественно производныя азотистокислыя, или настоящія нитропроизводныя—еще трудно сказать.

Изомерія, свойства и превращенія нитропроизводныхъ.

126. Объ изомеріи нитропроизводныхъ углеводородовъ вообще можно сказать тоже, что объ изомеріи производныхъ галоидныхъ: она условливается, очевидно, однѣми и тѣми же причинами въ обоихъ случаяхъ. Данныхъ относящихся сюда вообще мало; существованіе изомеровъ замѣчено однакоже, напр. для нитропроизводныхъ дифенила, (*) нафталина и проч.

Физическія свойства нитропроизводныхъ углеводородовъ весьма разнообразны: между ними встрѣчаются и жидкости, и твердыя вещества, способныя кристаллизоваться; вообще же, вмѣстѣ съ увеличеніемъ количества группы NO_2, замѣчается здѣсь склонность къ переходу въ твердое состояніе. Жидкія нитропроизводныя обладаютъ обыкновенно довольно значительнымъ удѣльнымъ вѣсомъ.— Цвѣтъ нитропроизводныхъ нерѣдко бываетъ болѣе или менѣе желтъ,—обстоятельство, по замѣчанію Laurent'a, какъ бы намекающее на присутствіе здѣсь оранжевой

(*) Замѣчательно то обстоятельство, что при обработкѣ дифенила дымящейся азотной кислотой получаются разомъ два изомера *динитродифенилъ* и *изодинитродифенилъ*.

Явленіе это становится понятнымъ, если принять во вниманіе, что роль водородныхъ паевъ, относительно углерода въ дифенилѣ $C_{12}H_{10}$, не можетъ быть одинакова для каждаго водороднаго пая. Въ самомъ дѣлѣ, вообще, если, въ какомъ бы то ни было тѣлѣ, роль эта одинакова (если всѣ паи водорода относятся къ паямъ другихъ составныхъ частей симметрично), то изомерныя замѣщенныя производныя не могутъ происходить при одной и той же реакціи; напр. все равно замѣстится въ эфиленѣ $\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}$ тотъ или другой пай водорода. Но если бы существовалъ углеводородъ $\begin{cases}CH_3\\CH\end{cases}$, гдѣ паи водорода не симметричны, то для него, очевидно, могло бы быть два случая замѣщенія одного пая водорода. напр. $\begin{cases}CH_2Br\\CH\end{cases}$ и $\begin{cases}CH_3\\CBr\end{cases}$—

(въ газообразномъ состоянiи) группы NO_2.—Нерѣдко нитропроизводныя, какъ настоящiя, такъ и азотистокислыя, бываютъ мало постоянны—обладаютъ способностью легко разлагаться на различные продукты, при чемъ, вообще, кислородъ, бывшiй въ соединенiи съ азотомъ, служитъ для окисленiя другихъ элементовъ. Большинство нитропроизводныхъ способно разлагаться съ болѣе или менѣе сильнымъ взрывомъ при нагрѣванiи, или отъ удара, при чемъ разложенiе также условливается переходомъ кислорода отъ азота къ другимъ элементамъ. Въ этомъ отношенiи встрѣчается однакоже странная аномалiя: четырехнитрованный болотный газъ $C(NO_2)_4$ способенъ перегоняться безъ разложенiя, и это тѣмъ замѣчательнѣе, что продуктъ менѣе богатый кислородомъ—трехнитрованный болотный газъ или *нитроформъ* $CH(NO_2)_3$ взрывается при нагрѣванiи. Съ химической стороны, нитропроизводныя замѣчательны по превращенiямъ, которыя они способны претерпѣвать подъ различными влiянiями. Эти превращенiя различны для настоящихъ нитрованныхъ веществъ, и для производныхъ азотистокислыхъ. Свойственныя первымъ особенно интересны.—При дѣйствiи возстановляющихъ (отнимающихъ кислородъ или придающихъ водородъ) реагентовъ, группа NO_2 настоящихъ нитропроизводныхъ теряетъ весь кислородъ и принимаетъ вмѣсто его два пая водорода, превращаясь въ амміакальный остатокъ $(NH_2)'$. Такое превращенiе происходитъ при дѣйствiи сѣроводорода и сѣрнистаго аммонiя (Зининъ), олова съ соляной кислотой (Beilstein), цинка или желѣза съ кислотами и т. п., иногда также подъ влiянiемъ iодистоводородной кислоты (Lautemann). Такимъ образомъ, напр. изъ нитробензола $C_6H_5(NO_2)$ получается *фениламинъ* или *анилинъ* $C_6H_5(NH_2)$, изъ нитронафталина $C_{10}H_7(NO_2)$—*нафтиламинъ* $C_{10}H_7(NH_2)$ и проч. Возстановленiе особаго рода имѣетъ мѣсто для нѣкоторыхъ настоящихъ нитропродуктовъ, при дѣйствiи на нихъ амальгамы натрiя; изъ двухъ частицъ нитрованнаго соединенiя образуется при этомъ одна частица новаго тѣла. Первымъ продуктомъ является здѣсь вещество, которое можно назвать *азоксипроизводнымъ*, при

дальнѣйшей реакціи образуется *азопроизводное*, (*) а это послѣднее, если возстановленіе продолжается, переходитъ въ *гидразопроизводное*. Такимъ образомъ изъ 2-хъ частицъ нитробензола $2(C_6H_5NO_2)$ получаются послѣдовательно (Алексѣевъ):

$C_{12}H_{10}N_2O$ *азоксибензолъ*

$C_{12}H_{10}N_2$ *азобензолъ*

$C_{12}H_{12}N_2$ *гидразобензолъ* или *бензидинъ*.

Между тѣмъ какъ азотъ, соединенный (въ настоящихъ нитропроизводныхъ) съ углемъ, остается въ томъ же положеніи и послѣ превращенія ихъ возстановленіемъ, азотистокислыя производныя, при возстановляющихъ реакціяхъ, а также, при дѣйствіи щелочей, обыкновенно теряютъ группу NO, вмѣсто которой становится пай водорода. Такимъ образомъ азотистокислыя производныя переходятъ въ гидратныя соединенія, т. е. содержатся также, какъ и вообще тѣ вещества (соли, сложные эфиры), въ которыхъ радикалъ кислоты удерживается въ соединеніи посредствомъ кислорода.

Замѣчательно еще то обстоятельство, что присутствіе значительнаго количества группы NO_2 можетъ, по видимому, придавать кислотный характеръ—способность при дѣйствіи щелочей замѣщаться металломъ—тому водороду, который связанъ съ углероднымъ паемъ, соединеннымъ съ этими группами. По крайней мѣрѣ, нитроформъ $CH(NO_2)_3$ имѣетъ кислыя свойства (Шишковъ): его водородъ содержится подобно водному водороду кислотъ, т. е. водороду водяныхъ остатковъ, соединенныхъ съ окисленными элементами.—

На равнѣ со смѣшанными (содержащими различные галоиды) галоидными производными, существуютъ и смѣ-

(*) Вещества эти не должны быть смѣшиваемы съ производными, содержащими группу (NN)", которыя могутъ нынѣ, въ отличіе отъ азопроизводныхъ, получить названіе *діазопроизводныхъ*. Въ азопроизводныхъ, по всей вѣроятности, не содержится паевъ азота, соединенныхъ между собою.

шанныя нитрогалоидныя производныя, Таковъ, напр. *нитрохлороформъ* или *хлорпикринъ* $C(NO_2)Cl_3$, образующійся почти во всѣхъ случаяхъ, гдѣ нитрованныя тѣла подвергаются охлоряющему и окисляющему дѣйствію бѣлильной извѣсти; сюда же относятся: тѣло $C(NO_2)_2Cl_2$, приготовленное Marignac'омъ изъ хлористаго производнаго нафталина, дѣйствіемъ азотной кислоты,—*тринитробромистый* углеродъ или обромленный *нитроформъ* $C(NO_2)_3Br$, получаемый замѣщеніемъ водорода въ нитроформѣ (Шишковъ) и т. п. Къ настоящимъ нитропроизводнымъ близко стоятъ такъ называемыя, *нитрозопроизводныя*—тѣла, гдѣ вмѣсто группы $(NO_2)'$ находится группа $(NO)'$, соединенная съ углеродомъ своимъ азотомъ, дѣйствующимъ трехатомно. Вещества эти отличаются иногда характеристическою окрашенностью, но ихъ вообще извѣстно еще весьма мало.

Классъ II. УГЛЕРОДИСТЫЯ СОЕДИНЕНІЯ, СОДЕРЖАЩІЯ ДВУАТОМНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.

Группа 1-я. АЛКОГОЛИ ИЛИ ГИДРАТЫ УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Общая характеристика алкоголей.

127. Представляя соединенія углеводородныхъ радикаловъ съ водянымъ остаткомъ или водяными остатками, алкоголи естественно являются, до извѣстной степени, аналогами воды: водородъ водяныхъ остатковъ (водородъ соединенный съ кислородомъ) способенъ въ нихъ подвергаться многимъ характеристическимъ реакціямъ, свойственнымъ водороду воды. Аналогія алкоголей и воды тѣмъ болѣе замѣтна, что углеродъ, соединенный съ водородомъ (*гидрогенизированный* углеродъ), связывающій здѣсь водяной остатокъ, самъ является аналогомъ водорода: водяной остатокъ, соединяясь съ нимъ, сохраняетъ свой водный химическій характеръ несравненно болѣе, чѣмъ тогда, когда онъ входитъ въ соединеніе съ окисленнымъ (соединеннымъ съ кислородомъ) углемъ, какъ это бываетъ въ органическихъ кислотахъ. Въ самомъ дѣлѣ, и теорія сложныхъ радикаловъ, и типическая теорія не упустили изъ виду аналогіи алкоголей съ водою: первая разсматривала ихъ какъ водные окислы углеводородныхъ радикаловъ $RO+HO$ (гдѣ $O=8$), вторая производила алкоголи отъ типа воды, чрезъ замѣщеніе водорода углеводороднымъ остаткомъ. Вода, какъ насыщенное, предѣльное соединеніе, способна только къ двойнымъ разложеніямъ, она входитъ въ настоящія химическія (*) реакціи обыкновенно не иначе, какъ разлагаясь на водородъ и водяной остатокъ, которые переносятся въ новыя соединенія. Такое участіе воды въ превраще-

(*) Присоединеніе кристаллизаціонной воды нельзя считать настоящей химической реакціей. Присоединеніе это не отвѣчаетъ обыкновенной атомности веществъ.

нія позволяетъ разсматривать одно изъ этихъ новыхъ соединеній—то въ которое перешелъ водородъ, какъ продуктъ замѣщенія водянаго остатка въ водѣ, а образованіе другаго—какъ продуктъ замѣщенія водорода въ водѣ.— Точно тѣ же двѣ характеристическія реакціи принадлежатъ и всѣмъ алкоголямъ вообще: они способны подвергаться двойнымъ разложеніямъ, которыя представляютъ или замѣщеніе водорода въ водяномъ остаткѣ, или замѣщеніе водянаго остатка, и притомъ реакціи эти происходятъ вообще при тѣхъ же условіяхъ, при которыхъ имъ подвергается вода. Вода, при дѣйствіи натрія, выдѣляетъ водородъ и даетъ $\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}O$—ѣдкій натръ, алкоголь $\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O$ (гдѣ R представляетъ углеводородный радикалъ) выдѣляетъ водородъ и производитъ $\left.\begin{matrix}R\\Na\end{matrix}\right\}O$,—*алкоголятъ натрія.* Хлорокись фосфора даетъ съ водою реакцію выражаемую уравненіемъ—

$$3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)+POCl_3=3HCl+\left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 \quad ,$$

а съ алкоголемъ происходитъ соотвѣтствующее разложеніе:

$$3\left(\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O\right)+POCl_3=3RCl+\left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 \text{ и т. д.}$$

128. Особенно характеристическій, и свойственный собственно алкоголямъ, случай замѣщенія водорода водянаго остатка имѣетъ мѣсто при дѣйствіи на нихъ кислотъ. Изъ двухъ водяныхъ остатковъ—одного, принадлежащаго алкоголю,—другаго, находящагося въ кислотѣ, образуется вода, которая и выдѣляется; а остающійся, такимъ образомъ, отъ этихъ водяныхъ остатковъ, кислородъ связываетъ въ частицу радикалъ алкоголя и радикалъ кислоты, образуя особый ангидридъ—такъ называемый сложный эфиръ—вещество способное, при извѣстныхъ условіяхъ, опять реагировать съ водой—

подвергаться обратному превращенію, и возрождать алкоголь и кислоту, изъ которыхъ оно произошло. Напр.

эфильный алкоголь, уксусная кислота, уксуснокислый эфилъ

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + H_2O.$$

Если алкоголь двухатоменъ, т. е. содержитъ два водяные остатка, или трехатоменъ, то онъ способенъ реагировать такимъ же образомъ съ двумя или тремя частицами одноосновной кислоты, и выдѣлитъ двѣ, три частицы воды:

эфилъ-гликолъ (двуатомн. алкоголь)

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_2 + 2H_2O$$

глицеринъ (трехат. алкоголь)

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\3(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_3 + 3H_2O.$$

Такія реакціи происходятъ вообще постепенно, и тѣмъ скорѣе, чѣмъ возвышеннѣе (въ предѣлахъ, въ которыхъ вещества не подвергаются разложенію) температура. (*) Вліяніе времени является здѣсь существеннымъ моментомъ (Berthelot), и время съ теплотой, до извѣстной степени, могутъ замѣнять другъ друга. Относительное количество реагирующихъ веществъ также обнаруживаетъ важное вліяніе: чѣмъ больше взято алкоголя, тѣмъ болѣе кислоты входитъ въ реакцію, и наоборотъ, чѣмъ болѣе употреблено кислоты, тѣмъ болѣе алкоголя подвергается этерификаціи, но реакція, однакоже, никогда не доходитъ до конца—до полнаго превращенія того или другаго изъ взятыхъ тѣлъ; она остонавливается въ извѣстныхъ границахъ, при которыхъ образовавшійся сложный эфиръ, оставшіеся кислота и алкоголь и выдѣлившаяся вода представляютъ систему тѣлъ,

---

(*) Обыкновенно нагрѣваютъ алкоголь съ кислотой въ запаянной трубкѣ.

находящихся въ химическомъ равновѣсіи. Для обыкновеннѣйшихъ одноатомныхъ алкоголей и кислотъ, если они реагируютъ въ количествѣ 1-й частицы на 1 частицу, maximum образующагося сложнаго эфира представляетъ около 65—75 сотыхъ того количества эфира, которое образовалось бы, если бы вся кислота и весь алкоголь вошли въ реакцію. Соотвѣтствующій рядъ обратныхъ явленій имѣетъ мѣсто, если сложный эфиръ подвергается дѣйствію воды.

Способность алкоголей реагировать съ кислотами служитъ однимъ изъ лучшихъ средствъ для распознаванія алкогольной натуры веществъ, т. е. для открытія содержанія въ нихъ водяныхъ остатковъ, соединенныхъ съ гидрогенизированнымъ углемъ. Если же вѣсъ частицы алкоголя извѣстенъ, то количество частицъ кислоты (когда она взята въ избыткѣ), входящихъ въ реакцію и количество выдѣляющихся частицъ воды, приходящихся на одну частицу реагирующаго алкоголя, указываютъ на количество упомянутыхъ водяныхъ остатковъ (атомность алкогольнаго вещества). Напр., если каждыя 62 части по вѣсу эфилъ-гликола ($C_2H_6O_2 = 62$ т. е. 1 частица) могутъ войти въ реакцію съ 120-ю частями уксусной кислоты ($2C_2H_4O_2 = 2 \times 60 = 120$, т. е. 2 частицами), выдѣляя 36 частей воды (2 частицы), то эфилгликолъ двуатоменъ—содержитъ два алкогольныхъ водяныхъ остатка. По количеству содержащихся въ нихъ водяныхъ остатковъ, алкоголи раздѣляются на *одно—*, *дву—*, *трех—*, *четырех—и шести-атомные*; пяти-атомныхъ алкоголей до сихъ поръ неизвѣстно. Далѣе, кромѣ алкоголей предѣльныхъ, которые преимущественно изслѣдованы, извѣстны еще алкоголи, болѣе или менѣе удаляющіеся отъ предѣла.

а) Одноатомные алкоголи или моногидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Изомерія одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей.

129. Для одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей доказано существованіе нѣкоторыхъ случаевъ изомеріи, вполнѣ соотвѣтствующихъ понятію о химическомъ стро-

енiи, но еще далеко не рѣшенъ вопросъ о томъ, дѣйствительно ли способны существовать всѣ тѣ изомеры, которые, на основанiи этаго понятiя, кажутся теоретически-возможными. Ясно, что изомерiя предѣльныхъ алкоголей вообще можетъ условливаться только изомерiей ихъ радикаловъ, которые для одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей будутъ $(C_nH_{2n+1})'$. Случаи изомерiи теоретически-возможные для каждаго радикала $(C_nH_{2n+1})'$ можно найти, разсматривая его какъ происшедшiй изъ простѣйшаго гомолога, мэфила $(CH_3)'$, чрезъ замѣщенiе въ этомъ послѣднемъ одного, двухъ или всѣхъ трехъ паевъ водорода низшими (по количеству паевъ углерода) радикалами того же гомологичнаго ряда, или, что все равно,—чрезъ замѣщенiе водорода въ мэфилѣ мэфиломъ же, котораго водородъ, въ свой чередъ, опять замѣщенъ, болѣе или менѣе, тѣмъ же мэфиломъ, (ср. §§ 46 и 105). Такимъ образомъ оказывается, что для каждаго изъ первыхъ двухъ простѣйшихъ алкоголей съ радикалами *мефиломъ* $(CH_3)'$ и *эфиломъ* $(C_2H_5)'$, различные случаи химическаго строенiя не возможны,—что для радикала *пропила* $(C_3H_7)'$ могутъ имѣть мѣсто два случая химическаго строенiя (ср. § 44), для радикала *бутила* $(C_4H_9)'$—четыре случая (ср. § 46), а для *амила* $(C_5H_{11})'$—восемь случаевъ, и проч. Въ тоже время, пользуясь именами, существующими для радикаловъ этаго ряда, можно составить и рацiональную номенклатуру многихъ изомеровъ (*).

(*) Для того, чтобы сократить и сдѣлать болѣе удобными названiя изомерныхъ алкоголей, Kolbe предлагаетъ называть мефильный алкоголь *карбиноломъ* и производить отъ него другiя названiя. Такимъ образомъ, мэфилированный мэфильный алкоголь будетъ *мэфилъ-карбинолъ*, тримэфилированный мэфильный алкоголь—*тримэфилъ-карбинолъ*, мэфилъ-эфилированный мэфильный алкоголь—*мэфилъ-эфилъ-карбинолъ* и т. д. Надобно, впрочемъ, замѣтить, что существующихъ названiй алкогольныхъ радикаловъ, во всякомъ случаѣ, не достанетъ для *всѣхъ теоретически-возможныхъ* изомерныхъ алкоголей.

мэфилъ.

$$CH_3$$

эфилъ или мэфилированный мэфилъ.

$$C_2H_5 = CH_2(CH_3) \text{ или } = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \end{cases}$$

$$C_3H_7 = \begin{cases} \text{1. Пропилъ или эфилированный мэфилъ.} \\ CH_2[CH_2(CH_3)] \quad \text{или} \quad \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases} \\ \text{2. Псейдопропилъ или двумэфилированный мэфилъ.} \\ CH(CH_3)(CH_3) \text{ или } CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \end{cases}$$

$$C_4H_9 = \begin{cases} \text{1. Бутилъ или пропилированный мэфилъ.} \\ CH_2[CH_2\{CH_2(CH_3)\}] \text{ или } \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases} \\ \text{2. Псейдопропилированный мэфилъ или двумэфилированный эфилъ.} \\ CH_2[CH(CH_3)(CH_3)] \text{ или } \begin{cases} CH \\ CH_2 \end{cases}\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ \text{3. Мефило-эфилированный мэфилъ.} \\ CH[CH(CH_3)][CH_3] \text{ или } CH\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases} \\ \text{4. Тримэфилированный мэфилъ.} \\ C(CH_3)(CH_3)(CH_3) \text{ или } C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \text{ или } C(CH_3)_3 \end{cases}$$

C_5H_{11} =

1.

Амилъ или бутилированный мэфилъ.

$CH_2[CH_2\{CH_2(CH_2[CH_3])\}]$ или $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$

2.

Двумэфилированный пропилъ.

$CH_2[CH_2\{CH(CH_3)(CH_3)\}]$ или $\begin{cases} CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$

3.

Эфило-мэфилированный эфилъ.

$CH_2[CH\{CH_2(CH_3)\}\{CH_3\}]$ или $\begin{cases} CH \begin{cases} C_2H_5 \\ CH_3 \end{cases} \\ CH_2 \end{cases}$

4.

Тримэфилированный эфилъ.

$CH_2[C(CH_3)(CH_3)(CH_3)]$ или $\begin{cases} C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CH_2 \end{cases}$

5.

Двуэфилированный мэфилъ.

$CH[CH_2(CH_3)][CH_2(CH_3)]$ или $CH \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$

6.

Мэфило-пропилированный мэфилъ.

$CH[CH_2\{CH_2(CH_3)\}][CH_3]$ или $CH \begin{cases} CH_2(C_2H_5) \\ CH_3 \end{cases}$

7.

Мэфило-псейдопропилированный мэфилъ.

$CH[CH(CH_3)(CH_3)][CH_3]$ или $CH \begin{cases} CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CH_3 \end{cases}$

8.

Двумэфило-эфилированный мэфилъ.

$C[CH_2(CH_3)][CH_3][CH_3]$ или $C \begin{cases} C_2H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$

и т. д.

Число теоретически-возможныхъ изомеровъ, вмѣстѣ съ возрастаніемъ вѣса частицы, должно, какъ видно, увеличиваться весьма быстро, и для высшихъ членовъ будетъ огромно.

130. При взглядѣ на приведенныя формулы легко замѣтить, что въ одномъ изъ двухъ изомерныхъ пропиловъ, пай угля, связывающійся въ алкоголѣ съ водянымъ остаткомъ, (угля принадлежащаго тому мэфилу, который разсматривается, какъ подвергающійся замѣщенію)—соединенъ съ двумя паями водорода, а въ другомъ пропилѣ, тотъ же пай угля соединенъ только съ однимъ паемъ водорода. Въ различныхъ бутилахъ этотъ пай угля является соединеннымъ: въ первыхъ двухъ случаяхъ—съ двумя паями водорода, въ третьемъ—съ однимъ паемъ водорода, а въ послѣднемъ—водорода соединеннаго съ нимъ нѣтъ вовсе, или, что все равно, всѣ паи водорода въ мэфилѣ подверглись, въ этомъ послѣднемъ случаѣ, замѣщенію. Тѣ же три случая повторяются для изомерныхъ амиловъ, и должны встрѣчаться во всѣхъ высшихъ радикалахъ. Согласно тому, радикалы и алкоголи ихъ содержащіе могутъ быть раздѣлены на 1) *первичные*, гдѣ пай угля, соединенный съ водянымъ остаткомъ, связанъ непосредственно съ 2-мя паями водорода, или, другими словами, гдѣ въ мэфилѣ замѣщенъ только одинъ пай водорода, 2) *вторичные*, гдѣ тотъ же пай угля соединенъ непосредственно съ однимъ паемъ водорода (гдѣ въ мэфилѣ замѣщены 2 пая водорода) и 3) *третичные*, гдѣ водорода, непосредственно соединеннаго съ этимъ паемъ угля, нѣтъ вовсе (гдѣ замѣщены всѣ 3 пая водорода въ мэфилѣ).—Ни одно изъ этихъ обозначеній, очевидно, не прилагается къ 1-му члену гомологичнаго ряда—мэфилу, въ которомъ три пая водорода соединены непосредственно съ углемъ; для 2-го члена ряда—эфила—будетъ существовать только одинъ первичный случай; для 3-го члена уже есть первичный и вторичный случай—пропилъ и псейдопропилъ, но нѣтъ третичнаго, а начиная съ 4-го члена—бутила—являются возможными всѣ три случая.

Названіе алкоголя собственно дано было, сначала, тѣлу $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$, т. е. веществу называемому нынѣ алкоголемъ эфильнымъ. Согласно этому, тѣ изъ первичныхъ алкоголей, которыхъ радикалъ имѣетъ вообще химическое строеніе $\left\{\begin{matrix}CH_3\\(CH_2)_n\end{matrix}\right.$, и гдѣ онъ, слѣдовательно, представляетъ, подобно эфилу, мэфилъ, въ которомъ одинъ пай водорода замѣщенъ непосредственно-низшимъ радикаломъ—могутъ быть названы *нормальными* алкоголями, между тѣмъ какъ всѣ изомеры ихъ получатъ имя *псейдо-алкоголей.* Что въ радикалѣ нормальныхъ алкоголей дѣйствительно содержится непосредственно низшій гомологичный радикалъ (въ эфилѣ—мэфилъ, въ пропилѣ—эфилъ и т. д.)—это доказывается фактами. Въ самомъ дѣлѣ, алкоголи нормальные легко превращаются въ кислоты простымъ замѣщеніемъ, а въ этихъ послѣднихъ присутствіе непосредственно низшихъ алкогольныхъ радикаловъ не подлежитъ сомнѣнію.

Превращеніе одноатомныхъ алкоголей окисленіемъ.

131. Хотя главныя характеристическія черты алкогольнаго характера, описанныя выше и условливаемыя, въ особенности, присутствіемъ водянаго остатка, принадлежатъ, по видимому, одинаково алкоголямъ первичнымъ, вторичнымъ и третичнымъ, но одно изъ превращеній, считавшееся прежде неотъемлемымъ признакомъ алкоголей, по крайней мѣрѣ—одноатомныхъ, характеризуетъ, какъ оказалось нынѣ, одни первичные алкоголи. Превращеніе это совершается при окисленіи, и заключается въ томъ, что алкоголи теряютъ сначала 2 пая водорода, образуя такъ называемый альдегидъ, а потомъ, при дальнѣйшемъ окисленіи, принимаютъ пай кислорода и переходятъ въ кислоту—вещество, подобно алкоголю содержащее водяной остатокъ, но заключающее одинъ пай кислорода въ радикалѣ. Къ образованію альдегида оказывается однакоже неспособнымъ простѣйшій алкоголь—мэфильный. Кислота, если ее сравнивать съ соотвѣтствующимъ алкоголемъ, представляет-

ся продуктомъ замѣщенія 2H паемъ O въ радикалѣ алкогольномъ. Напр.

Мэфильный алкоголь — муравейная кислота.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O - H_2 + O = \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$$

эфильный алкоголь. — уксусный альдегидъ.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O - H_2 = C_2H_4O$$

уксусная кислота

$$C_2H_4O + O \text{ или } \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O - H_2 + O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

При сравненіи химическаго строенія эфильнаго алкоголя и уксусной кислоты—

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. \quad \text{и} \quad \left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

или пропильнаго алкоголя и пропіоновой кислоты—

$$\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ \left.\begin{matrix}C\ H_2\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. \quad \text{и} \quad \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ \left.\begin{matrix}C\ O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

видно, что замѣщенію кислородомъ, при образованіи кислоты, подвергаются 2 пая водорода, соединенные съ тѣмъ углеродомъ, который связываетъ водяной остатокъ. Къ такому переходу въ альдегиды и кислоты съ тѣмъ же количествомъ угля, какое было въ алкоголѣ, способны, безъ сомнѣнія, не только нормальные алкоголи, но также и первичные псейдоалкоголи. Къ сожалѣнію, это еще не доказано фактически, но если высказанная догадка справедлива, то каждому изъ изомерныхъ первичныхъ алкоголей соотвѣтствуетъ особая кислота, и кислоты, происходящія изъ такихъ изомерныхъ алкоголей, должны быть изомерны между собою. Напр.

Нормальный бутильный алкоголь.

$$\left.\begin{matrix} CH_2[CH_2(CH_3)] \\ CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Нормальная бутириновая кислота.

$$\left.\begin{matrix} CH_2[CH_2(CH_3)] \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

первичный псейдобутильный (димэфилированный эфильный) алкоголь.

$$\left.\begin{matrix} CH\ (CH_3)(CH_3) \\ CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

изо—или псейдобутириновая кислота (ср. § 170).

$$\left.\begin{matrix} CH(CH_3)(CH_3) \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Что касается вторичныхъ алкоголей, то, судя по даннымъ до сихъ поръ собраннымъ, они, будучи не способны къ замѣщенію водорода кислородомъ (переходу въ кислоты), тѣмъ не менѣе могутъ терять окисленіемъ 2 пая водорода, и переходятъ при этомъ въ такъ называемые кетоны—тѣла, близкія къ альдегидамъ, но неспособныя присоединять кислородъ и переходить въ кислоты съ тѣмъ же количествомъ угля въ частицѣ, а распадающіеся, при окисленіи, на кислоты съ меньшимъ количествомъ углерода. Псейдопропильный алкоголь даетъ, такимъ ѳбразомъ, кетонъ уксусный или *ацетонъ* (Kolbe, Friedel, Berthelot).

Продукты превращенія третичныхъ алкоголей окисленіемъ пока еще мало изслѣдованы. Судя по одному извѣстному примѣру, они, окисляясь, вовсе не переходятъ въ вещества съ равнымъ количествомъ угля въ частицѣ, а распадаются прямо на кислоты болѣе простаго состава, заключающія въ своихъ частицахъ углерода менѣе, чѣмъ было въ алкоголѣ.

Общіе способы образованія одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей.

132. Простѣйшій, со стороны теоретической, способъ образованія предѣльныхъ алкоголей—способъ, дающій возможность приготовить многіе изъ нихъ синтетически, изъ элементовъ—это полученіе алкоголей изъ углеводородовъ предѣльныхъ, замѣщеніемъ водорода, водянымъ остаткомъ, а изъ углеводородовъ непредѣльныхъ C_nH_{2n}—присоединеніемъ воды:

$$\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+2}-H+(HO)' \\ C_nH_{2n}+H_2O \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Ни то, ни другое превращеніе однакоже не происходитъ прямо: оба совершаются при помощи образованія, изъ углеводородовъ, такихъ соединеній, которыя, новыми превращеніями, переходятъ въ алкоголи. Такимъ образомъ, углеводороды предѣльные $CnH_{2}n_{+2}$, при дѣйствіи хлора и брома, могутъ давать одногалоидныя производныя $CnH_{2}n_{+1}Cl$, и $CnH_{2}n_{+1}Br$, которыя, подвергаясь двойному разложенію съ солями (преимущественно серебряными) разныхъ кислотъ, даютъ сложные эфиры, способные, дѣйствіемъ щелочей, выдѣлять алкоголь. Напр.

уксуснокислое серебро. сложный уксусный эфиръ.

$$CnH_{2}n_{+1}Br + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CnH_{2}n_{+2} \end{matrix}\right\} O + AgCl$$

и

алкоголь. уксуснокислый калій.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CnH_{2}n_{+1} \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} CnH_{2}n_{+1} \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O$$

Такимъ образомъ полученъ, изъ болотнаго газа, простѣйшій предѣльный алкоголь—мэфильный $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$ (Berthelot), а изъ углеводородовъ предѣльныхъ, находящихся въ американской нефти,—многіе высшіе алкоголи или, быть можетъ, псейдоалкоголи (Pelouze и Cahours).

Непредѣльные углеводороды $CnH_{2}n$ соединяются, при нагрѣваніи, съ галоидоводородными кислотами; нѣкоторые изъ нихъ соединяются также съ сѣрною кислотою (пропиленъ, полученный изъ іодистаго аллила—легко, эфиленъ—медленно, при помощи продолжительнаго сбалтыванія). Одноатомныя производныя, такимъ образомъ приготовленныя, превращаются въ алкоголи способомъ только что описаннымъ, а сѣрнокислыя соединенія эфилена и пропилена—простою перегонкою съ водою; напр.

эфилосѣрная кислота (сложный кислый эфильный эфиръ кислоты сѣрной)

$$\left.\begin{matrix} SO_2 \\ (C_2H_5)H \end{matrix}\right\} O_2 + H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Первымъ способомъ, изъ амилена, приготовленнаго дѣйствіемъ хлористаго цинка на обыкновенный амильный алкоголь (полученный броженіемъ), происходитъ одинъ изъ псейдоалкоголей $C_5H_{12}O$, названный *гидратомъ амилена* (Wurtz).

Подобнымъ же образомъ, при посредствѣ сѣрной кислоты, изъ эфилена образуется нормальный (вѣроятно—единственно возможный, см. выше) эфильный алкоголь, изъ пропилена—псейдопропильный алкоголь.

Превращеніемъ, обратнымъ окисленію первичныхъ алкоголей въ альдегиды и вторичныхъ псейдоалкоголей въ кетоны, образуются алкоголи, изъ этихъ веществъ, присоединеніемъ водорода въ состояніи выдѣленія, при дѣйствіи амальгамы натрія и воды (Wurtz), или цинка съ амміакомъ (Lorin). Тою же реакціей могутъ они образоваться изъ изомерныхъ съ альдегидами окисей нѣкоторыхъ углеводородовъ C_nH_{2n}, а также, судя по образованію пропильныхъ алкоголей,—изъ непредѣльныхъ альдегидовъ и алкоголей:

уксусный альдегидъ или его изомеръ—окись эфилена; эфильный алкоголь

$$C_2H_4O + H_2 = C_2H_6O \text{ (Wurtz)}$$

ацетонъ; псейдопропильный алкоголь.

$$C_3H_6O + H_2 = C_3H_8O \text{ (Friedel)}$$

непредѣльный альдегидъ акролеинъ.

$$C_3H_4O + H_4 = C_3H_8O \text{ (Linnemann).}$$

Возстановляющее дѣйствіе выдѣляющагося водорода даетъ также возможность, отъ галоидныхъ производныхъ алкоголей, переходить къ алкоголямъ; напр.

однохлоренный эфильный алкоголь (1-й хлорангидридъ или хлоргидринъ эфилъ-гликола).

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\} O + H_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + HCl$$

Такъ какъ подобныя галоидныя производныя могутъ

получаться изъ многоатомныхъ алкоголей, замѣщеніемъ водянаго остатка—

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2+HCl=\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O+H_2O,$$

а изъ непредѣльныхъ углеводородовъ C_nH_{2n} (см. § 109)—присоединеніемъ хлорноватистой кислоты, то этимъ способомъ можно превращать, въ одноатомные алкоголи, какъ углеводороды C_nH_{2n}, такъ и алкоголи многоатомные.

Особаго рода процессъ возстановленія можетъ имѣть мѣсто при дѣйствіи ѣдкой щелочи на альдегидъ; одна частица альдегида превращается тогда въ соль кислоты, а другая возстановляется въ алкоголь на счетъ составныхъ частей щелочи:

валералъ (альдегидъ валеріановый). валеріанокислый калій. амильный алкоголь.

$$2C_5H_{10}O+KHO=\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\K\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O \text{ (Fittig).}$$

Далѣе, превращеніе многоатомныхъ предѣльныхъ алкоголей въ одно-іодистыя производныя углеводородовъ предѣльныхъ (іодистоводородною кислотою, см. § 119) также даетъ возможность переходить отъ алкоголей многоатомныхъ къ одноатомнымъ; изъ шести-атомнаго алкоголя маннита $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$ и четырехатомнаго эритрита $\left.\begin{matrix}C_4H_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$, получены этимъ способомъ псейдоалкоголи съ тѣмъ же количествомъ паевъ угля:

псейдоалкоголь гексильный $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$ и псейдоалкоголь бутильный $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$

Такимъ же образомъ, отъ трехатомнаго алкоголя гли-

церина $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O$ можно перейти къ псейдопропильному алкоголю, а отъ эфилгликола къ эфильному алкоголю. Кромѣ того, замѣщая водородъ, сначала галоидомъ, потомъ, при дѣйствіи напр. цинкмэфила $(CH_3)_2Zn$ или цинкэфила $(C_2H_5)_2Zn$—алкогольнымъ радикаломъ, можно, вѣроятно, синтетически образовать радикалы высшихъ алкоголей и псейдоалкоголей. Продуктъ, полученный такимъ образомъ изъ охлореннаго эфильнаго эфира $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$, чрезъ замѣщеніе хлора эфиломъ (Lieben и Bauer), представляетъ, вѣроятно, эфиръ одного изъ бутильныхъ алкоголей, а чрезъ такое же замѣщеніе въ такъ называемомъ двухлоренномъ эфирѣ $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O$ получится, быть можетъ, эфиръ одного изъ псейдогексильныхъ алкоголей. Между различными псейдоалкоголями, еще не достаточно изслѣдованными, чтобы судить о ихъ химическомъ строеніи, быть можетъ, находятся и алкоголи третичные; но дѣйствительно-третичные алкоголи получаются особой синтетической реакціей, а именно: третичный псейдобутильный алкоголь (тримэфилированный мэфильный) происходитъ при продолжительномъ дѣйствіи хлористаго ацетила (хлорангидрида уксусной кислоты) на цинкмэфилъ (Бутлеровъ). Радикалъ этаго алкоголя $C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ образуется здѣсь замѣщеніемъ пая кислорода въ ацетилѣ $(C_2H_3O)'$—радикалѣ уксусной кислоты—эквивалентнымъ количествомъ мэфила—$2CH_3$:

ацетилъ — тримэфилированный мэфилъ

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}\right)-O+2CH_3=\left(C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\right)$$

Реакція эта даетъ, сначала, особое сложное, кристаллическое соединеніе, изъ котораго, при дѣйствіи воды, выдѣляется третичный бутильный псейдоалкоголь. Заставляя дѣйствовать хлорангидриды различныхъ ки-

слотъ, гомологичныхъ съ уксусной, или употребляя цинкэфилъ $(C_2H_5)_2Zn$, вмѣсто цинкмэфила, и т. п. можно получать такими же реакціями другіе болѣе сложные третичные алкоголи.

Самое образованіе вторичныхъ алкоголей изъ кетоновъ, и третичныхъ алкоголей способомъ только-что описаннымъ, даетъ возможность судить о химическомъ строеніи этихъ алкоголей. Извѣстно, что ацетонъ содержитъ дважды мэфилъ, и что ему принадлежитъ раціональная формула $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}\right.$,—извѣстно также, что въ уксусной кислотѣ содержится мэфилъ, и что ея строеніе выражается раціональной формулой $\begin{matrix} \{CH_3 \\ \{CO \\ H \end{matrix}\Big\}O$. Переходъ ацетона въ псейдопропильный алкоголь совершается замѣщеніемъ кислорода водянымъ остаткомъ и паемъ водорода, которые присоединяются къ углю, а такому присоединенію подвергается, безъ сомнѣнія, тотъ пай угля, отъ котораго отдѣлился кислородъ, такъ какъ сродство двухъ другихъ паевъ угля сполна насыщено, и потому ясно, что образующійся алкоголь долженъ имѣть формулу $\left[CH\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right.\right]\Big\}O$.

Точно также понятно, что чрезъ замѣщеніе O посредствомъ $2(CH_3)$ въ уксусной кислотѣ, уже содержащей мэфилъ (CH_3), должно образоваться тѣло, содержащее трижды группу (CH_3)—имѣющее химическое строеніе $\begin{matrix} [C(CH_3)_3]' \\ H \end{matrix}\Big\}O$.

133. Въ описанныхъ случаяхъ образованія алкоголей одноатомныхъ предѣльныхъ, шагъ за шагомъ можно слѣдить за превращеніемъ, продуктомъ котораго является алкоголь. Но кромѣ этихъ раціональныхъ, если можно такъ выразится, случаевъ, существуютъ и другіе способы полученія алкоголей, менѣе интересные въ научномъ, но часто весьма важные въ практическомъ отношеніи. Такъ, мэфильный алкоголь является, подъ названіемъ *древеснаго спирта*, постояннымъ продуктомъ

сухой перегонки дерева, и въ практикѣ получается только этимъ способомъ; *энантильный* или *гептильный* алкоголь (или, быть можетъ, псейдоалкоголь) приготовленъ нагрѣваніемъ клещевиннаго (рициноваго) масла съ ѣдкимъ кали; обыкновенный и обильный источникъ полученія *эфильнаго* алкоголя представляетъ спиртовое броженіе—особое сложное превращеніе (см. ниже § 155), претерпѣваемое растворами нѣкоторыхъ высшихъ алкогольныхъ (сахаристыхъ) веществъ, подъ вліяніемъ органическаго процесса низшихъ растеній (фермента или дрожжей). Вмѣстѣ съ эфильнымъ алкоголемъ, при спиртовомъ броженіи, образуются, хотя въ несравненно меньшемъ количествѣ, алкоголь нормальный пропильный и алкоголи (нормальные же или первичные псейдоалкоголи) бутильный, амильный, капроильный или гексильный, а, по нѣкоторымъ указаніямъ, также и гептильный.—

Въ разныхъ растительныхъ и животныхъ продуктахъ нерѣдко находятся, въ готовомъ состояніи, радикалы тѣхъ или другихъ алкоголей, удерживаемые въ частицѣ посредствомъ кислорода (въ сложно-эфильныхъ веществахъ) или азота (въ аминахъ и амидахъ), и легко выдѣляющіеся, въ видѣ алкоголя, простыми превращеніями. Летучее масло гольтеріи (Gaultheria procumbens) представляетъ, напр., мэфильный эфиръ салициловой кислоты, спермацетъ заключаетъ цетиловый эфиръ (*цетилъ*=$(C_{16}H_{33})'$) пальмитиновой кислоты, въ такъ называемомъ китайскомъ воскѣ (растительнаго происхожденія) содержится цериловый эфиръ (*церилъ*=$(C_{27}H_{55})'$) церотиновой кислоты, а въ пчелиномъ воскѣ—мирициловый эфиръ (*мирицилъ*, самый сложный изъ радикаловъ предѣльныхъ алкоголей=$(C_{30}H_{61})'$) кислоты пальмитиновой; далѣе, напр., креатинъ и креатининъ, встрѣчающіеся въ мускулахъ, мочѣ и проч., кофеинъ или теинъ, находящіеся въ чаѣ и кофе, содержатъ радикалъ мэфилъ, соединенный, посредствомъ азота, съ другими группами и т. п.

Физическія свойства одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей.

134. Наружный видъ и, вообще, физическія свойства алкоголей нормальныхъ (или, по крайней мѣрѣ, тѣхъ, которые считаются гомологами нормальнаго эфильнаго алкоголя, но изъ которыхъ иные представляютъ, быть

можетъ, первичные псейдоалкоголи) измѣняются правильно и постепенно съ возвышеніемъ вѣса частицы. Низшіе алкоголи представляютъ безцвѣтныя легко-подвижныя жидкости, средніе имѣютъ болѣе или менѣе маслообразную консистенцію, а высшіе (цетильный, церильный, мирицильной алкоголи) являются въ видѣ бѣлыхъ кристалличныхъ веществъ, жирныхъ на ощупъ и довольно легко плавящихся въ маслообразныя жидкости. Температура кипѣнія одноатомныхъ предѣльныхъ нормальныхъ алкоголей возвышается приблизительно на 19° съ усложненіемъ состава на CH_2, и такое возвышеніе дѣлаетъ наиболѣе сложные изъ нихъ не способными перегоняться сполна подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ: церильный и мирицильный алкоголи, при нагрѣваніи, улетучиваются только отчасти, частью же распадаются на воду и углеводороды (церотенъ $C_{27}H_{54}$, меленъ $C_{30}H_{60}$, см. § 109).—

Псейдоалкоголи еще не достаточно извѣстны, чтобы можно было говорить о ихъ физическихъ свойствахъ вообще, но, по даннымъ теперь извѣстнымъ, надобно думать, что точка кипѣнія вторичныхъ и третичныхъ алкоголей лежитъ обыкновенно, и иногда значительно, ниже точки кипѣнія нормальныхъ (или, по крайней мѣрѣ, первичныхъ) алкоголей съ тѣмъ же количествомъ угля въ частицѣ: третичный псейдобутильный алкоголь кипитъ, напр., ниже пропильнаго и псейдопропильнаго (вторичнаго) алкоголя.

Также правильно, по видимому, увеличивается, для большинства алкоголей, удѣльный объемъ (ср. § 86), а у твердыхъ алкоголей возвышается и температура плавленія. Низшіе алкоголи смѣшиваются съ водою во всѣхъ пропорціяхъ, средніе растворимы въ ней до извѣстной только степени, и притомъ—тѣмъ менѣе, чѣмъ выше вѣсъ ихъ частицы, а высшіе алкоголи нерастворимы вовсе въ водѣ, но растворимы въ низшихъ алкоголяхъ. Растворимые въ водѣ алкоголи обладаютъ жгучимъ вкусомъ. Запахъ низшихъ алкоголей, сходный у стоящихъ рядомъ членовъ гомологичнаго ряда, измѣняется однакоже такъ, что при сравненіи достаточно отдаленныхъ другъ отъ друга гомологовъ, яв-

ляется мало сходнымъ. Какъ на представителя запаха низшихъ алкоголей можно указать на алкоголь винный или эфильный (*алкоголь*—собственно такъ называемый); этотъ спиртовый запахъ у низшаго мэфильнаго является нѣсколько болѣе проницательнымъ, а идя выше въ гомологичномъ рядѣ, запахъ измѣняется, приближаясь болѣе и болѣе къ своеобразному, хотя также спиртовому, вызывающему кашель запаху амильнаго алкоголя. Наконецъ, высшіе алкоголи являются веществами не пахучими. Низшіе алкоголи горючи прямо, а высшіе—при помощи свѣтильни; голубое пламя первыхъ почти не свѣтитъ, но чѣмъ выше вѣсъ частицы алкоголя, а, слѣдовательно, чѣмъ значительнѣе въ немъ относительное количество углерода, тѣмъ свѣтящѣе пламя, которое онъ даетъ при горѣніи. Жидкіе алкоголи служатъ хорошимъ растворяющимъ средствомъ для множества органическихъ веществъ, богатыхъ углемъ и нерастворимыхъ, или мало растворимыхъ въ водѣ; со многими веществами они могутъ вступать въ соединеніе того рода, какой представляетъ кристаллизаціонная вода и такимъ образомъ, подобно этой водѣ, являются иногда условливающими кристаллизацію. Не растворяются въ алкоголяхъ большая часть кислородныхъ солей.

Частности. 135. Одноатомные алкоголи представляютъ между углеродистыми веществами одну изъ наиболѣе изслѣдованныхъ и важныхъ группъ, а отъ названій ихъ произведены имена множества другихъ соединеній, съ которыми они связаны своими превращеніями (становятся въ одинъ генетическій рядъ, см. § 71). Болѣе подробное знакомство съ каждымъ изъ алкоголей въ отдѣльности становится, по этому, особенно интереснымъ.

Мэфильный алкоголь или *древесный спиртъ* CH_4O имѣетъ удѣльный вѣсъ при $0^0=0,8142$, кипитъ при $60^0—66,5^0$, представляя ту особенность, что температура кипѣнія обнаруживаетъ здѣсь большую зависимость отъ разныхъ побочныхъ условій—натуры сосуда, его формы и т. п. Кипѣніе древеснаго спирта отличается не ровностью: оно порывисто и сопровождается толчками. При смѣшеніи мэфильнаго алкоголя съ водою происходитъ уменьшеніе объема. Съ баритомъ, хлористымъ кальціемъ

этотъ алкоголь образуетъ кристаллическія соединенія, являясь *кристаллизаціоннымъ* алкоголемъ.—Калій, натрій дѣйствуютъ на мэфильный алкоголь легко и производятъ кристаллическіе алкоголяты, замѣщая водный водородъ; вообще, мэфильный алкоголь легко подвергается превращеніямъ, въ томъ числѣ и окисленію въ муравейную кислоту (безъ образованія альдегида), которое легко совершается подъ вліяніемъ всѣхъ окисляющихъ реагентовъ и, даже, свободнаго кислорода, въ присутствіи губчатой платины.—Сѣрная кислота, смотря по ея количеству и температурѣ, или отнимаетъ воду у мэфильнаго алкоголя и образуетъ эфиръ (простой) мэфильный, или вступаетъ въ двойныя разложенія:

простой мэфильный эфиръ

$$2\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O\Big) - H_2O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\}O$$

сложный кислый эфиръ (мэфилосѣрная кислота)

$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2 = \begin{matrix}SO_2\\(CH_3)H\end{matrix}\Big\}O_2 + H_2O$$

средній сложный эфиръ (сѣрнокислый мэфилъ)

$$2\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2 = \begin{matrix}SO_2\\2(CH_3)\end{matrix}\Big\}O_2 + 2H_2O.$$

Эфильный (винный) алкоголь C_2H_6O имѣетъ удѣльный вѣсъ при $0^0=0,8095$, кипитъ при $78,4^0$ подъ нормальнымъ давленіемъ въ $760_{m.m}$.—При самомъ сильнымъ охлажденіи (около -100^0) густѣетъ, но не застываетъ. Смѣшеніе его съ водою развиваетъ теплоту и сопровождается сжатіемъ, maximum котораго приблизительно отвѣчаетъ пропорціи $C_2H_6O+3H_2O$. Подобно мэфильному алкоголю, винный алкоголь можетъ нерѣдко являться кристаллизаціоннымъ алкоголемъ. Онъ также легко подвергается превращеніямъ вообще и, между прочимъ, окисленію въ уксусный альдегидъ (альдегидъ собственно) и уксусную кислоту. Окисленіе его кислородомъ воздуха происходитъ особенно легко при содѣй-

ствіи низшихъ растительныхъ организмовъ, развивающихся на поверхности жидкости, если она содержитъ примѣсь азотистыхъ и фосфорнокислыхъ соединеній, необходимыхъ для ихъ питанія (Pasteur). Такое превращеніе составляетъ, такъ называемое, уксусное броженіе. При дѣйствіи азотной кислоты, изъ эфильнаго алкоголя могутъ образоваться, медленнымъ окисленіемъ, *гліоксалъ* (вещество, могущее считаться альдегидомъ двуосновной щавелевой кислоты), *гликоловая*, *гліоксиловая* и *щавелевая* кислоты.—Хлоръ, отнимая водородъ и охлоряя, даетъ съ эфильнымъ алкоголемъ, кромѣ другихъ побочныхъ продуктовъ, *трех-охлоренный альдегидъ* или *хлоралъ* C_2HCl_3O.—Сѣрная кислота дѣйствуетъ также, какъ на мэфильный алкоголь, и, кромѣ того, можетъ еще давать эфиленъ:

$$C_2H_6O-H_2O=C_2H_4 \text{(ср.§108)}.$$

Нормальный пропильный алкоголь C_3H_8O полученъ какъ продуктъ броженія; онъ же, судя по точкѣ кипѣнія, происходитъ, вмѣстѣ съ псейдопропильнымъ алкоголемъ, присоединеніемъ водорода къ непредѣльному *акриловому* альдегиду (*акролеину*) C_3H_4O (Linnemann). Кипитъ около 96° (Chancel), растворяется въ водѣ, но не во всѣхъ пропорціяхъ.—*Псейдопропильный* (вторичный) алкоголь получается, какъ сказано выше, изъ пропилена, глицерина и ацетона. Псейдопропильный алкоголь кипитъ около 85° (Friedel), смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ, и обладаетъ способностью растворяться въ водномъ растворѣ хлористаго кальція менѣе, при нагрѣваніи и—болѣе, при обыкновенной температурѣ.

Нормальный бутильный алкоголь полученъ изъ продуктовъ броженія (Wurtz). Кипитъ при 109°. Удѣльный вѣсъ при 18°,5=0,8032. Для растворенія требуетъ $10^1/_2$ частей воды при 18°. Окисленіемъ даетъ бутириновый альдегидъ, C_4H_8O, и бутириновую кислоту, $C_4H_8O_2$. По химическимъ отношеніямъ, вообще весьма сходенъ съ эфильнымъ алкоголемъ.—Особый *бутильный псейдоалкоголь*, вѣроятно вторичный, кипящій около 97°, получа-

ется изъ іодистаго соединенія C_4H_9J, приготовляемаго дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на *эритритъ* $\left.\begin{matrix}C_4H_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ (De Luynes). Этотъ псейдобутильный алкоголь и его производныя отличаются способностью легко образовать бутиленъ.—*Третичный бутильный псейдоалкоголь (тримэфилъ-карбинолъ)*, о приготовленіи котораго говорено было выше, имѣетъ особый спиртовой и вмѣстѣ камфарный запахъ. Отличается замѣчательною способностью застывать, если онъ совершенно безводенъ, въ кристаллы, уже при температурѣ $+20^\circ—25^\circ$, а въ смѣси съ весьма малымъ количествомъ воды, остается жидкимъ даже при 0°. Кипитъ около 82°. Упорно удерживаетъ воду, такъ что чрезвычайно трудно отдѣлить ея послѣдніе слѣды. (Бутлеровъ).

136. Обыкновенный *амильный* алкоголь $C_5H_{12}O$ (нормальный алкоголь, или, быть можетъ, первичный псейдоалкоголь) представляетъ главную составную часть сивушнаго (преимущественно картофельнаго) масла. Къ нему относится то интересное наблюденіе (Pasteur), что существуетъ амильный алкоголь, вращающій плоскость поляризаціи влѣво, и другой, не дѣйствующій на поляризованный лучъ; смѣсь этихъ обоихъ оптически-различныхъ видоизмѣненій и находится въ обыкновенномъ амильномъ спиртѣ. Отличаются ли эти видоизмѣненія одно отъ другаго своимъ химическимъ строеніемъ, или представляютъ случай чисто *физической изомеріи*—вопросъ еще не рѣшенный. Послѣднее, кажется, вѣроятнѣе. Между двумя оптически-различными амильными алкоголями существуютъ, впрочемъ, и тонкія химическія различія; такъ напр. амилосѣрнокислый барій $\left.\begin{matrix}2SO_2\\2(C_5H_{11})Ba''\end{matrix}\right\}O_4$, полученный изъ оптически-недѣятельнаго алкоголя, гораздо растворимѣе, нежели приготовленный изъ алкоголя, вращающаго плоскость поляризаціи. Это оптическое различіе двухъ амильныхъ алкоголей сохраняется и во многихъ изъ ихъ производныхъ.—Амильный алкоголь кипитъ около 132°, окисляющими реакціями превращается въ *валеральдегидъ* и въ кислоту *валеріановую*. Съ хлористымъ цинкомъ, теряя воду, образуетъ амиленъ

C_5H_{10}, его полимеры—*діамиленъ* $C_{10}H_{20}$, *тріамиленъ* $C_{15}H_{30}$ и различные другіе углеводороды непредѣльные C_nH_{2n} и предѣльные C_nH_{2n+2} (Wurtz).—Изъ числа амильныхъ псейдоалкоголей извѣстенъ пока еще только одинъ—такъ называемый *гидратъ амилена*, получающійся изъ тѣла $C_5H_{11}J$ (іодгидрата амилена), приготовленнаго прямымъ соединеніемъ амилена съ іодистоводородной кислотой (Wurtz). Изъ іодистаго соединенія алкоголь этотъ получается дѣйствіемъ влажной окиси серебра. Быть можетъ, это одинъ изъ вторичныхъ алкоголей и даже, судя по продуктамъ, чуть ли не мэфило-пропилированный—(Kolbe) или мэфило-псейдопропилированный мэфильный алкоголь (Морковниковъ). При окисленіи амиленгидрата, не получается валерала и валеріановой кислоты, но происходятъ уксусная кислота, ацетонъ (Wurtz) и, кажется, также особый кетонъ, $C_5H_{10}O$ (Kolbe). Гидратъ амилена обладаетъ особымъ запахомъ, отличнымъ отъ запаха амильнаго алкоголя, и кипитъ при температурѣ сравнительно низкой—около 108°. При большинствѣ реакцій, онъ, подобно псейдобутильному алкоголю, получающемуся изъ эритрита, обнаруживаетъ склонность выдѣлять амиленъ, но, при дѣйствіи сѣрной кислоты, даетъ преимущественно, теряя воду, продукты усложненія амилена—діамиленъ, тріамиленъ.

Гексильный или *капроильный* нормальный (или, по крайней мѣрѣ, первичный) алкоголь $C_6H_{14}O$, получаемый изъ продуктовъ броженія и превращающійся окисленіемъ въ капроновую кислоту, кипитъ около 150°. Та же температура кипѣнія принадлежитъ алкоголю, получаемому изъ водородистаго гексила C_6H_{14}, находящагося въ американской нефти, но продукты окисленія послѣдняго неизвѣстны, и, вообще, данныхъ для сужденія о его химическомъ строеніи еще нѣтъ. Одинъ изъ вторичныхъ *псейдогексильныхъ* алкоголей получается изъ іодистаго псейдогексила $C_6H_{13}J$, приготовленнаго (*) дѣйствіемъ

(*) По видимому, тотъ же самый продуктъ и тѣмъ же способомъ происходитъ изъ изомернаго съ маннитомъ *дульцита* или *мелампирита* (см. § 153).

іодистоводородной кислоты на маннитъ (Erlenmeyer и Wanklyn, ср. § 119) также, какъ амиленгидратъ приготовляется изъ іодгидрата амилена. Кипитъ ниже нормальнаго алкоголя, а именно около 136°. Подобно многимъ другимъ псейдоалкоголямъ, онъ обнаруживаетъ склонность выдѣлять гексиленъ C_6H_{12}, или продукты его усложненія, а окисленіемъ превращается въ тѣло $C_6H_{12}O$, обладающее свойствами, заставляющими его причислять къ кетонамъ. Болѣе сильное окисленіе производитъ здѣсь бутириновую и уксусную кислоты такъ, что сравнивая это окисленіе съ окисленіемъ псейдопропильнаго алкоголя, дающаго ацетонъ $C_3H_6O = \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{array}\right.$, превращающійся въ свой чередъ въ уксусную и угольную кислоты, можно догадываться, что описываемый псейдогексильный алкоголь есть или *мэфилобутилированный* или *эфилопропилированный* мэфильный алкоголь (Erlenmeyer и Wanklyn).

Два третичныхъ гексильныхъ псейдоалкоголя *димэфилъ-пропилъ-карбинолъ* и *діэфилъ-мэфилъ-карбинолъ*—

$$\left.\begin{array}{l}\left[C\left\{\begin{array}{l} C_3H_7 \\ C\,H_3 \\ C\,H_3 \end{array}\right.\right]' \\ \quad H \end{array}\right\}O \quad \text{и} \quad \left.\begin{array}{l}\left[C\left\{\begin{array}{l} C\,H_3 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right.\right]' \\ \quad H \end{array}\right\}O$$

происходятъ: первый—дѣйствіемъ хлористаго бутирила (хлорангидрида бутириновой кислоты C_4H_7OCl) на цинкмэфилъ, второй—дѣйствіемъ хлористаго ацетила на цинкэфилъ. Первый алкоголь кипитъ около 115°, второй—около 120°. Оба они наружностью и запахомъ весьма сходны съ третичнымъ бутильнымъ алкоголемъ (тримэфилъ-карбиноломъ), но не переходятъ въ кристаллическое состояніе даже и при—20° (Бутлеровъ).—

Дальнѣйшіе, высшіе гомологи этаго рода, вообще, мало изслѣдованы. Между веществами, которыя, по эмпирическому составу, могли бы сюда принадлежать, встрѣчаются, вѣроятно, псейдоалкоголи. Такимъ образомъ, алкоголь $C_8H_{18}O$ (*каприльный* или *октильный*) получа-

емый нагрѣваніемъ *рицинолеиновой* кислоты (см. § 181) съ ѣдкимъ кали, представляетъ, вѣроятно, одинъ изъ вторичныхъ алкоголей этой сложности. Одинъ изъ третичныхъ октильныхъ алкоголей, вѣроятно — *діэфилъпропилъ-карбинолъ*, получается, по видимому, реакціей хлористаго бутирила съ цинкэфиломъ (Бутлеровъ). Алкогольное тѣло $C_{10}H_{22}O$, происходящее (Бородинъ), вмѣстѣ съ другими продуктами, дѣйствіемъ металлическаго натрія на валеріановый альдегидъ (валералъ), будетъ, кажется, однимъ изъ псейдоалкоголей *каприновыхъ* или *децильныхъ*.—

Между наиболѣе сложными предѣльными алкоголями, изслѣдованы болѣе другихъ алкоголь *цетильный* $C_{16}H_{34}O$, называющійся также *эталомъ*, и два самые высшіе гомологи—алкоголи *церильный* $C_{27}H_{56}O$ и *мирицильный* $C_{30}H_{62}O$. Всѣ три тѣла эти представляютъ, если не нормальные, то, по крайней мѣрѣ, первичные алкоголи; всѣ они окисленіемъ переводятся въ соотвѣтствующія кислоты: цетиловый алкоголь—въ *пальмитиновую* кислоту, цериловый—въ *церотиновую*, а мирициловый—въ *мелиссиновую* кислоту. Окисленіе совершается здѣсь однакоже не такъ легко, какъ окисленіе болѣе простыхъ алкоголей, оно достигается всего лучше нагрѣваніемъ съ ѣдкими щелочами (обыкновенно со смѣсью ѣдкихъ кали или натра и извести), при чемъ отдѣляется свободный водородъ:

$$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\K\end{matrix}\right\}O+2H_2.$$

Непредѣльные одноатомные алкоголи типовъ C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2}.

137. Между непредѣльными одноатомными алкоголями и тѣми, которые только что описаны, существуетъ то же отношеніе, какъ между непредѣльными и предѣльными углеводородами. Непредѣльность и здѣсь не исключаетъ возможности двойныхъ разложеній, характеристичныхъ для алкоголей, но она еще условливаетъ способность къ прямому соединенію. Эта послѣдняя проявляется однако, также какъ и въ углеводородахъ различной непредѣльности, не всегда одинаково рѣзко. Вообще, алкоголи непредѣльные, въ этомъ отношеніи, являются

аналогичными съ тѣми углеводородами, изъ которыхъ они могутъ считаться происшедшими, чрезъ замѣщеніе H посредствомъ (HO)'. Есть основаніе, слѣдовательно, въ алкоголяхъ значительной непредѣльности, также какъ и въ соотвѣтствующихъ углеводородахъ, считать углеродные паи соединенными между собою теснѣе (бо̀льшимъ числомъ единицъ сродства), чѣмъ въ предѣльныхъ алкоголяхъ и углеводородахъ.

Число изслѣдованныхъ непредѣльныхъ алкоголей довольно мало, и потому нельзя еще сказать—въ какой степени вообще простирается сходство ихъ съ предѣльными алкоголями, относительно способовъ образованія и превращенія; но, по крайней мѣрѣ, оно имѣетъ мѣсто для большинства случаевъ до сихъ поръ изслѣдованныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, два простѣйшіе алкоголи непредѣльнаго типа $C_nH_{2n}O$—алкоголь *ацетильный* или *винильный* $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O$ и алкоголь *аллильный* или *акрильный* $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ образуются при реакціяхъ, подобныхъ нѣкоторымъ изъ тѣхъ, какими происходятъ предѣльные алкоголи.—Винильный алкоголь получается перегонкой съ водою винилосѣрной кислоты, которая, въ свой чередъ, подобно своему аналогу—кислотѣ эфилосѣрной, происходитъ дѣйствіемъ ацетилена на сѣрную кислоту (Berthelot):

$$C_2H_2+\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2=\underset{\text{винилосѣрная кислота.}}{\left.\begin{matrix}SO_2\\(C_2H_3)H\end{matrix}\right\}O_2}$$

и

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\(C_2H_3)H\end{matrix}\right\}O_2+H_2O=\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Также можетъ получаться винильный алкоголь, двойными разложеніями, изъ іодистаго винила C_2H_3J (Семеновъ).—Аллильный алкоголь получается изъ іодистаго аллила C_3H_5J (см. § 119), переходя отъ него, двойнымъ разложеніемъ, сначала къ щавелевокислому аллилу, по-

томъ, дѣйствуя на этотъ послѣдній сухимъ амміакомъ (Hofmann и Cahours):

щавелевокислое серебро — щавелевокислый аллилъ

$$2(C_3H_5J) + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\2(C_3H_5)\end{matrix}\right\}O_2 + 2AgJ$$

и

оксамидъ (амидъ щавелевой кислоты,— соединеніе двуатомнаго ея радикала съ двумя амміакальными остатками)

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\2(C_3H_5)\end{matrix}\right\}O_2 + 2NH_3 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

По Linemann'у онъ можетъ получаться также изъ своего альдегида, акролеина, дѣйствіемъ воды и амальгамы натрія:

$$C_3H_4O + H_2 = C_3H_6O.$$

Винильный и аллильный алкоголи представляютъ безцвѣтныя, растворимыя въ водѣ жидкости, одаренныя острымъ запахомъ. О первомъ извѣстно только, что онъ кипитъ нѣсколько ниже 100°. Второй алкоголь кипитъ около 103°, и обладаетъ способностью жадно соединяться съ бромомъ, образуя тѣло $C_3H_6Br_2O$. Также, кажется, соединяется онъ съ выдѣляющимся водородомъ. Окисленіемъ, аллиловый алкоголь превращается въ соотвѣтствующіе непредѣльные альдегидъ *(акролеинъ)* и кислоту *(акриловую)*:

акролеинъ

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O - H_2 = C_3H_4O$$

акриловая кислота

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O - H_2 + O = \left.\begin{matrix}C_3H_3O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Калій и натрій замѣщаютъ въ аллильномъ алкоголѣ водородъ также, какъ въ алкоголяхъ предѣльныхъ.

138. Къ псейдоалкоголямъ $C_nH_{2n-2}O$ (къ одному непредѣльному ряду съ аллильнымъ алкоголемъ) можетъ быть отнесенъ еще *ментолъ* или *ментеновая камфора* $C_{10}H_{20}O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$ — вещество, кристаллизующееся въ

прозрачныхъ призмахъ, находящееся въ летучемъ маслѣ перечной мяты и, по склонности своей выдѣлять легко, при большинствѣ реакцій, *ментенъ* $C_{10}H_{18}$,—являющееся аналогомъ нѣкоторыхъ предѣльныхъ псейдоалкоголей. Алкогольный характеръ ментола выражается въ образованіи, дѣйствіемъ соляной кислоты, хлористаго ментила—вещества мало способнаго къ двойнымъ разложеніямъ, но легко разлагающагося съ выдѣленіемъ ментена—

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O+HCl=C_{10}H_{19}Cl+H_2O,$$

—въ образованіи, дѣйствіемъ іодистаго и бромистаго фосфора, галоидангидридовъ $C_{10}H_{19}Br$ и $C_{10}H_{16}J$, и также въ томъ, что при нагрѣваніи съ нѣкоторыми кислотами, ментолъ можетъ производить сложные эфиры (Oppenheim); напр.

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O=\overset{\text{уксуснокислый ментилъ}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_{10}H_{19}\end{matrix}\right\}O}+H_2O.$$

Непредѣльные алкоголи $C_nH_{2n-2}O$.

Для непредѣльнаго типа $C_nH_{2n-2}O$ также встрѣчаются гидраты, аналогичные ментолу по химическому характеру, и также содержащіе C_{10}. Они относятся къ терпенамъ такъ, какъ предѣльные алкоголи къ углеводородамъ C_nH_{2n}. Сюда встанетъ *борнеолъ* или *борнейская камфора* $C_{10}H_{18}O=\left.\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}O$ (изъ Dryobalanops camphora) съ его изомерными видоизмѣненіями, которыя отличаются одно отъ другаго своимъ отношеніемъ къ поляризованному лучу свѣта и добываются изъ марены, янтаря и превращеніемъ обыкновенной лавровой камфоры $C_{10}H_{16}O$. Послѣдняя относится къ борнеолу, какъ альдегиды къ первичнымъ и кетоны къ вторичнымъ алкоголямъ, и можетъ образоваться изъ него окисленіемъ ($C_{10}H_{18}O-H_2=C_{10}H_{16}O$), а сама даетъ борнеолъ, при дѣйствіи ѣдкаго кали также, какъ валералъ (валеріановый альдегидъ) образуетъ амильный алкоголь (см. § 132). Подобно ментолу, борнеолъ даетъ сложные эфиры съ кислотами, а теряя воду, производитъ терпенъ—*борнеенъ*. Наоборотъ, борнеенъ (изъ летучаго масла валеріаны) способенъ соединяться съ водою, при продолжительномъ дѣйствіи

ѣдкаго кали, и переходитъ, такимъ образомъ, въ борнеолъ (Gerhardt). Съ соляной кислотой, борнеолъ подвергается двойному разложенію, аналогично ментолу, производя $C_{10}H_{17}Cl$; при нагрѣваніи съ кислотами даетъ сложные эфиры (Berthelot). Одинаковымъ съ борнеоломъ эмпирическимъ составомъ обладаютъ нѣкоторые эфирныя масла, напр. кайепутовое, коріандровое и проч., но ихъ химическая натура еще не достаточно извѣстна.

Къ непредѣльнымъ алкоголямъ $C_nH_{2n-2}O$ относится, быть можетъ, также тѣло $C_{10}H_{18}O$, находящееся между продуктами дѣйствія натрія на валералъ (Бородинъ).—

Непредѣльные, одноатомные, ароматическіе алкоголи и фенолы.—Способы ихъ образованія.

139. Алкоголей непредѣльнаго типа $C_nH_{2n-4}O$, пока еще неизвѣстно, а про алкоголи типа $C_nH_{2n-6}O$, которые, сравнительно, довольно хорошо изслѣдованы, можно замѣтить вообще тоже, что и про соотвѣтствующіе имъ ароматическіе углеводороды C_nH_{2n-6} (см. § 114): не смотря на значительную непредѣльность эмпирической формулы, алкоголи эти склонны къ замѣщеніямъ, и вообще, по содержанію своему, представляютъ близкіе аналоги предѣльныхъ алкоголей.—При описаніи углеводородовъ C_nH_{2n-6} уже было замѣчено, что для нихъ извѣстны случаи изомеріи—что, напр., бензолъ C_6H_6 и толуолъ C_7H_8, гомологичные по эмпирическому составу, не представляютъ полной аналогіи, и превращаются въ алкоголи не аналогичные между собою. Точно также извѣстны изомерные алкоголи состава $C_nH_{2n-6}O$.—Одни изъ нихъ *(ароматическіе* алкоголи*)*, обладаютъ способностью, окисляясь, производить альдегиды и кислоты съ тѣмъ же количествомъ угля, и будутъ аналоги нормальныхъ (или, по крайней мѣрѣ, первичныхъ) предѣльныхъ алкоголей; другіе алкоголи, изомерные съ ароматическими—такъ называемые *фенолы*—не даютъ, при окисленіи, кислотъ, и заслуживаютъ названіе псейдоалкоголей. Особая характеристичная черта послѣднихъ заключается еще въ томъ, что водородъ ихъ водянаго остатка, подобно водороду водянаго остатка кислотнаго (соединеннаго непосредственно съ окисленнымъ элементомъ, напр. съ группой CO), можетъ подвергаться замѣщенію металломъ, не только при дѣйствіи свободнаго щелочнаго металла, но и при дѣйствіи щелочей. И такъ,

для многихъ формулъ здѣсь извѣстны два изомера— алкоголь собственно и фенолъ, но руководясь принятыми въ этомъ сочиненіи теоретическими понятіями, надобно полагать, что число изомеровъ для каждаго члена можетъ быть и болѣе двухъ.

Какъ ароматическіе алкоголи, такъ и фенолы могутъ быть получаемы способами аналогичными нѣкоторымъ изъ тѣхъ, какіе служатъ для полученія предѣльныхъ алкоголей. Существуетъ, напр., случай образованія ихъ изъ опредѣленныхъ изомерныхъ видоизмѣненій ароматическихъ углеводородовъ, при помощи превращенія этихъ послѣднихъ въ однохлоренныя производныя, дающія алкоголи или ихъ производныя, дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали. Отъ толуола, такимъ путемъ, можно перейти къ ароматическому алкоголю *бензильному* или *толуеновому* $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$. Необходимо замѣтить впрочемъ, что галоидныя производныя другихъ изомерныхъ видоизмѣненій ароматическихъ углеводородовъ оказываются не способными къ такому превращенію: производное C_6H_5Cl бензола не даетъ этимъ путемъ фенола C_6H_6O. Совершенно особый способъ образованія нѣкоторыхъ веществъ описываемаго ряда, изъ соотвѣтствующихъ углеводородовъ, основывается на возможности превращенія (см. § 126) углеводородовъ въ амины (замѣщеніемъ одного пая водорода въ углеводородѣ остаткомъ NH_2), потомъ—въ переходѣ отъ аминовъ къ діазопроизводнымъ, заключающимъ группу $(NN)''$—и на способности послѣднихъ, выдѣляя весь азотъ, принимать воду, и превращаться въ гидраты. Такимъ путемъ, начиная съ бензола C_6H_6, переходя чрезъ *фениламинъ* $C_6H_5(H_2N)$ и вещество, $C_6H_4(NN)''$, можно получить, чрезъ замѣщеніе $(NN)''$ водою (т. е. паемъ водорода H и водянымъ остаткомъ HO)—фенолъ $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$. Для веществъ предѣльныхъ такая реакція не имѣетъ мѣста потому, что для нихъ не извѣстны діазопроизводныя.

Общій способъ происхожденія ароматическихъ алкоголей—способъ, которымъ они были получены впервые (Cannizzaro)—основывается на превращеніи альдегидовъ,

при нагрѣваніи съ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали, въ алкоголь и кислоту; напр.

бензойный альдегидъ или летучее масло горькаго миндаля		бензильный алкоголь	бензойнокислый калій
$2C_7H_6O$	$+ KHO =$	C_7H_8O	$+ C_7H_5KO_2$.

Превращеніе это, замѣченное и для предѣльныхъ веществъ (валерала, см. § 132), и для борнеола, совершается здѣсь съ особенною легкостью.—Прямымъ присоединеніемъ выдѣляющагося водорода, ароматическіе алкоголи получаются изъ соотвѣтствующихъ альдегидовъ также, какъ и алкоголи предѣльные. По крайней мѣрѣ, бензойной альдегидъ, обработанный амальгамой натрія и водой, даетъ бензильный алкоголь (Friedel). Здѣсь замѣчательно то обстоятельство, что самый альдегидъ можетъ быть полученъ раскисленіемъ бензойной кислоты, подъ вліяніемъ того же реагента въ кисломъ растворѣ (Kolbe), и, слѣдовательно, является возможность полнаго перехода отъ кислоты къ алкоголю превращенімъ обратнымъ тому, которому подвергаются алкоголи при окисленіи. Для феноловъ существуетъ еще способъ образованія, чрезъ потерю углекислоты, изъ кислотъ, содержащихъ два водяныхъ остатка и, однимъ паемъ, угля болѣе, чѣмъ происходящій фенолъ. Это образованіе аналогично образованію углеводородовъ изъ кислотъ съ однимъ водянымъ остаткомъ (см. §§ 106 и 115), и также совершается при сухой перегонкѣ со щелочами, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ—и при быстромъ нагрѣваніи свободной кислоты:

кислота салициловая и ея изомеры		фенильный фенолъ
$C_7H_6O_3$	$- CO_2 =$	C_6H_6O

Далѣе, нѣкоторые изъ феноловъ находятся между продуктами сухой перегонки разныхъ веществъ: фенильный фенолъ (Runge, Reichenbach, Laurent) и ближайшій его высшій гомологъ фенолъ *крессильный* или *крессолъ* $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ (Duclos, Fairlie) встрѣчаются: первый—въ дегтѣ каменнаго угля, второй—въ дегтѣ буковаго дерева. *Флори-*

ловый фенолъ или *флоролъ* $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O$ (Hlasiwetz) получается потерею углекислоты изъ кислоты флоретиновой, — $C_9H_{10}O_3$ — составляющей продуктъ превращенія особаго сложнаго вещества (изъ группы глюкозидовъ—сложныхъ эфировъ шести-атомнаго алкоголя *глюкозы*, см. § 154) *флоридзина*, находящагося въ яблоняхъ, грушахъ и проч. Четвертый, послѣдній и самый высшій изъ извѣстныхъ феноловъ—фенолъ *тимильный* или *тимолъ* $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$—встрѣчается готовымъ въ растеніяхъ (Thymus vulgaris, Monarda punctata, Ptychotis ajowan) (Lallemand, Arppe, Dovery). Наконецъ, фенильный фенолъ встрѣчается и въ продуктахъ животныхъ организмовъ—въ бобровой струѣ, въ мочѣ коровъ, лошадей и человѣка.

Частности, относящіяся къ ароматическимъ одноатомнымъ алкоголямъ и фенолямъ.

140. Изъ всѣхъ, нынѣ извѣстныхъ, ароматическихъ алкоголей и феноловъ простѣйшимъ членомъ является *фенильный* фенолъ, или *фенолъ* собственно такъ называемый *(фенильный алкоголь, фениловая кислота, карболовая кислота)* $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O$—вещество, для котораго еще не получено соотвѣтствующаго изомернаго ароматическаго алкоголя, и которое наиболѣе изслѣдовано.

Въ чистомъ *сухомъ* состояніи фенолъ представляетъ безцвѣтные кристаллы, плавящіеся около 34^0, а примѣсь самаго не значительнаго количества воды дѣлаетъ его жидкимъ даже и при 0^0,—обстоятельство, намекающее, быть можетъ, на то, что онъ принадлежитъ къ числу третичныхъ алкоголей (ср. § 135). Фенолъ кипитъ при 188^0, обладаетъ ѣдкими, ядовитыми свойствами и сильнымъ запахомъ копченаго. Онъ легко поддается реакціямъ замѣщенія и даетъ, при дѣйствіи хлора и брома или азотной кислоты, продукты бо̀льшаго или мѐньшаго охлоренія, оброменія или нитрованія. Количество замѣщеннаго водорода, въ этихъ продуктахъ, можетъ быть весьма значительно, и для хлора доходитъ до 5 паевъ (т. е. замѣщается весь водородъ, содержащійся въ радикалѣ), а для азотной кислоты, по опытамъ до сихъ поръ сдѣланнымъ, до 3 паевъ. Между этими продуктами встрѣчаются случаи изомеріи; такъ, при дѣйствіи

азотной кислоты, кромѣ нитрофенола $C_6H_5(NO_2)O$, можетъ получаться еще изомерный съ нимъ *изонитрофенолъ* (Fritzsche)—явленіе, напоминающее продукты нитрованія дифенила (см. § 126). Въ охлоренныхъ и нитрованныхъ производныхъ фенола, преимущественно въ высшихъ, водяной остатокъ обладаетъ явственно кислотнымъ характеромъ такъ, что эти производныя по справедливости могутъ считаться кислотами. Вліяніе здѣсь группы NO_2 на кислотность водорода напоминаетъ подобное же вліяніе, замѣчаемое въ нитроформѣ (см. § 126).—Къ хлористому и бромистому фосфору, фенолъ содержится подобно гидратнымъ веществамъ вообще, и производитъ соотвѣтствующіе галоидангидриды, также аналогично другимъ алкоголямъ, относится онъ и къ кислотѣ сѣрной, производя съ нею *фенилосѣрную* кислоту $\left.\begin{matrix}SO_2\\(C_6H_5)H\end{matrix}\right\}O_2$.—Окисляющими реагентами, фенолъ превращается въ неизслѣдованныя смолистыя вещества.— Наконецъ, замѣчательна его способность соединяться съ углекислотой, при содѣйствіи металлическаго натрія, и давать салициловую кислоту реакціей обратной полученію его изъ этой кислоты (Kolbe, Lautemann). Другіе три извѣстные фенолы, вообще раздѣляютъ главныя свойства фенола фенильнаго, между прочимъ—и способность соединяться съ углекислотой, что доказано для кресола и тимола опытомъ (Kolbe, Lautemann).—

Изъ числа ароматическихъ настоящихъ алкоголей извѣстны—*бензильный* $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O$, *толильный* $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O$, *кумильный* $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$, добываемые изъ соотвѣтствующихъ альдегидовъ, и *сикоцерильный* $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{29}\\H\end{matrix}\right\}O$—наиболѣе сложный, котораго уксусный эфиръ (уксуснокислый сикоцерилъ) находится въ смолѣ, получаемой изъ растенія Ficus rubiginosa (Hugo Müller).—Ароматическіе алкоголи представляютъ или прозрачныя, сильно-лучепреломляющія жидкости, не растворимыя въ водѣ и тонущія въ ней, или легкоплавкія, безцвѣтныя, кристаллическія вещества. Точка кипѣнія ихъ вообще высока, и лежитъ у бен-

зойнаго алкоголя при 207°, а у другихъ—еще выше. При окисленіи, ароматическіе алкоголи переходятъ въ соотвѣтствующіе альдегиды и кислоты: бензильный алкоголь—въ *бензойный* альдегидъ (летучее масло горькаго миндаля) C_7H_6O и въ *бензойную* кислоту $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$, толильный—въ *тулуиловый* альдегидъ C_8H_8O и въ изомерное видоизмѣненіе кислоты $\left.\begin{matrix}C_8H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$, извѣстное подъ именемъ *бетатолуиловой* (или, собственно такъ называемой, *толуиловой*) кислоты, кумильный—въ *куминовые* альдегидъ $C_{10}H_{12}O$ и кислоту $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\H\end{matrix}\right\}O$. Кислота, получаемая изъ сикоцерильнаго алкоголя ближе не изслѣдована. Щелочные металлы, дѣйствуя на бензильный и кумильный алкоголи, замѣщаютъ въ нихъ водородъ, а дѣйствіемъ хлористоводородной кислоты получены, изъ бензильнаго и толильнаго алкоголей, чрезъ замѣщеніе водянаго остатка, хлористыя производныя C_7H_7Cl и C_8H_9Cl. Первое изъ этихъ производныхъ тождественно съ приготовленнымъ изъ толуола охлореніемъ (ср. § 115). Вообще, для ароматическихъ, одноатомныхъ настоящихъ алкоголей имѣютъ мѣсто превращенія, вполнѣ аналогичныя встрѣчающимся у алкоголей одноатомныхъ предѣльныхъ.—

141. Тоже отношеніе, какое существуетъ между алкоголями винильнымъ, аллильнымъ и алкоголями предѣльными, имѣетъ мѣсто между алкоголемъ *коричнымъ (циннамильнымъ* алкоголемъ, *стирономъ)* и только-что описанными, ароматическими алкоголями. Подобно послѣднимъ, коричный алкоголь можетъ быть полученъ изъ своего альдегида, а сложный эфиръ его и коричной кислоты (коричнокислый циннамилъ) находится въ такъ называемомъ жидкомъ стираксѣ (изъ растенія Liquidambar styraciflua и другихъ).—Коричный алкоголь представляетъ твердое, кристаллическое, легкоплавкое вещество, превращающееся, при осторожномъ окисленіи, въ соотвѣтствующіе *коричные* альдегидъ и кислоту, а при болѣе сильномъ окисленіи, дающее альдегидъ и кислоту бензойные (ср. §116).

Алкоголи высшей непредѣльности.

Съ коричнымъ алкоголемъ гомологиченъ по эмпирическому составу *холестеринъ* $\left.\begin{matrix} C_{26}H_{43} \\ H \end{matrix}\right\} O$—алкоголь замѣчательный, какъ по сложности своей, такъ и по нахожденію въ высшихъ животныхъ организмахъ, въ особенности—въ желчи, мозгѣ, въ желткѣ яицъ—встрѣчающійся также въ царствѣ растительномъ—въ сѣмянахъ бобовыхъ растеній и проч. Не подвергаясь, при окисленіи, правильному переходу въ кислоту, холестеринъ, вѣроятно, принадлежитъ къ числу псейдоалкоголей; алкогольная же его натура выражается, преимущественно, въ способности давать сложные эфиры (Berthelot) и хлорангидридъ (Planer). Холестеринъ представляетъ твердое тѣло, легко кристаллизующееся въ блестящихъ листоватыхъ кристаллахъ, не растворимое въ водѣ, растворимое въ спиртѣ и эфирѣ, плавящееся при 137° и, при температурѣ выше 300°, улетучивающееся безъ разложенія. Къ одному гомологичному ряду съ холестериномъ принадлежитъ, быть можетъ, маслообразное вещество $C_{20}H_{39}O$, получаемое сухой перегонкой смолы гальбанумъ (ср. § 116), и отличающееся яркимъ синимъ цвѣтомъ.

Простѣйшій изъ весьма-непредѣльныхъ, извѣстныхъ нынѣ, алкоголей будетъ алкоголь *нафтильный* $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{7} \\ H \end{matrix}\right\} O$, приготовленный, до сихъ поръ, только однимъ способомъ изъ нафталина, а именно—переходя чрезъ соотвѣтствующій аминъ и діазопроизводное (Griess), т. е. —реакціей, соотвѣтствующей подобному случаю образованія фенола (см. § 139). Двойными разложеніями галоидныхъ производныхъ нафталина, нафтильный алкоголь не получается, по малой склонности этихъ производныхъ къ обмѣнѣ своего галоида. Нафтильный алкоголь кристалличенъ, легко плавится, улетучивается безъ разложенія, и обладаетъ запахомъ, похожимъ на запахъ фенола.—Еще болѣе непредѣльнымъ алкоголемъ является *бензгидролъ* (Linnemann)—вещество, имѣющее составъ $\left.\begin{matrix} C_{13}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O$. Судя по полученію, присоединеніемъ водорода, изъ кетоннаго вещества—*бензофенона*

$C_{13}H_{10}O$ и по переходу, окисленіемъ, опять въ бензофенонъ, бензгидролъ можно считать вторичнымъ алкоголемъ.

б) Двуатомные алкоголи или дигидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Общая характеристика двуатомныхъ алкоголей.

142. Тѣ реакціи замѣщенія, которыя свойственны алкоголямъ одноатомнымъ, и которыя условливаются присутствіемъ водянаго остатка, повторяются и для двуатомныхъ алкоголей или *гликоловъ*, но въ самой натурѣ этихъ послѣднихъ, какъ и всѣхъ многоатомныхъ алкоголей, лежитъ причина особенности, немыслимой для одноатомныхъ алкоголей. Въ самомъ дѣлѣ, въ многоатомномъ алкоголѣ могутъ участвовать, въ реакціи замѣщенія, или всѣ водяные остатки, или только нѣкоторые изъ нихъ. Такимъ образомъ, для гликоловъ, число случаевъ замѣщенія водяныхъ остатковъ, или водорода ихъ, какой либо группой, будетъ вдвое болѣе (2 случая), для трехатомныхъ алкоголей втрое болѣе (3 случая), чѣмъ для алкоголей одноатомныхъ и т. д. Эфильный алкоголь даетъ, напр., одинъ хлорангидридъ C_2H_5Cl и одинъ уксусный сложный эфиръ $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, а для *эфил-гликола* будутъ существовать два хлорангидрида и два уксусныхъ сложныхъ эфира:

Эфилгликоль $\left.\begin{matrix}H\\C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$

1-й хлорангидридъ — хлоргидринъ гликола: $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O$

2-й хлорангидридъ (хлористый эфиленъ): $C_2H_4Cl_2$

одно-уксуснокислый эфиленъ: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$

дву-уксуснокислый эфиленъ: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4\\C_2H_2O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_2$

Притомъ, для многоатомныхъ алкоголей, могутъ существовать смѣшанные галоидангидриды, и сложные эфиры, гдѣ присутствуютъ два различныхъ галоида или

одноатомныхъ кислотныхъ радикала, или находится галоидъ и кислотный радикалъ; напр.

хлор-іодэфиленъ
C_2H_4JCl

уксусно-бутиринокислый эфиленъ
$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\end{matrix}\right\}O \quad C_2H_4 \quad \left.\begin{matrix}C_4H_7O\end{matrix}\right\}O$$

хлорацетинъ гликола
$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl \\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$$

Если кислота двуосновная (заключающая двуатомный радикалъ въ соединеніи съ двумя водяными остатками, обладающими кислотнымъ характеромъ) даетъ средній сложный эфиръ съ одноатомнымъ алкоголемъ, то двѣ частицы послѣдняго войдутъ въ реакцію съ одной частицей кислоты; напр.

янтарная кислота — янтарнокислый эфилъ
$$\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_2)'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_4O_2 \\ 2(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O_2 + 2H_2O,$$

а для гликола становится возможнымъ соотвѣтствующій случай образованія эфира, въ которомъ содержится только *однажды* двуатомный радикалъ эфиленъ:

янтарнокислый эфиленъ
$$\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_2)'' \\ (C_2H_4)''\end{matrix}\right\}O_2$$

Необходимо, впрочемъ, замѣтить, что такіе именно сложные эфиры, содержащіе многоатомные радикалы равной атомности—эфиры, образованіе которыхъ a priori, кажется весьма удобнымъ—на дѣлѣ образуются трудно и, обыкновенно, лишь окольными путями.

Другая особенность нѣкоторыхъ двуатомныхъ алкоголей заключается въ томъ, что имъ соотвѣтствуютъ не одна, а двѣ кислоты, которыхъ образованіе представляетъ случай меньшаго—и случай большаго окисленія гликола. Напр.

эфилгликолъ
$$\left.\begin{matrix}H \\ \{CH_2\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}\{CH_2 \\ H\end{matrix}\right\}O$$

1-я кислота (гликоловая)
$$\left.\begin{matrix}H \\ \{CH_2\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}\{CO \\ H\end{matrix}\right\}O$$

2-я кислота (щавелевая)
$$\left.\begin{matrix}H \\ \{CO\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}\{CO \\ H\end{matrix}\right\}O$$

Если принять въ соображеніе взаимное вліяніе паевъ, соединенныхъ между собою посредственно (ср. § § 45 и 178), то приведенныя формулы тотчасъ пояснятъ, почему, въ 1-й кислотѣ, одному изъ водяныхъ остатковъ принадлежитъ алкогольный, а другому кислотный характеръ, между тѣмъ, какъ во 2-й кислотѣ, оба водяные остатки обнаруживаютъ кислотное содержаніе.—

143. Исходя отъ понятія о химическомъ строеніи, приходится заключить, что для гликоловъ, какъ и для одноатомныхъ алкоголей, возможны случаи изомеріи, зависящіе отъ различія ихъ радикаловъ, и тѣмъ болѣе многочисленные, чѣмъ сложнѣе гликолъ. Можно ожидать, такимъ образомъ, для каждаго гликола, столько же изомеровъ, сколько изомерныхъ видоизмѣненій кажутся возможными для углеводорода CnH_2n, являющагося радикаломъ гликола.—A priori, кажется вѣроятнымъ также существованіе гликоловъ *первичныхъ*—такихъ, гдѣ каждый изъ двухъ водяныхъ остатковъ прямо связанъ съ углеродомъ группъ CH_2, *первично-вторичныхъ*—гдѣ одинъ водяной остатокъ непосредственно соединенъ съ CH_2, а другой съ CH, *вторичныхъ*—въ которыхъ оба остатка прямо примыкаютъ къ группѣ (или группамъ) CH, *вторично-третичныхъ*—гдѣ водяные остатки связаны съ C (углемъ несоединеннымъ прямо съ водородомъ) и съ CH, *третичныхъ*—гдѣ оба водяные остатки соединены съ C. Мыслимо также существованіе гликоловъ *первично-третичныхъ*, въ которыхъ одинъ водяной остатокъ придерживается непосредственно группой CH_2, другой—углемъ, не соединеннымъ прямо съ водородомъ. Руководясь, далѣе, данными, относящимися къ одноатомнымъ алкоголямъ, приходилось бы ожидать, что одни первичные гликолы могутъ подвергаться двумъ степенямъ правильнаго окисленія въ кислоту (см. выше), между тѣмъ какъ первично-вторичнымъ гликоламъ долженъ былъ бы соотвѣтствовать только одинъ случай правильнаго замѣщенія водорода кислородомъ и т. д. Изомерія гликоловъ.

Не трудно развить до конца всѣ эти предположенія, но, при недостактѣ фактовъ и несовершенствѣ химическихъ теорій (см. § 49), такое развитіе становится преждевременнымъ.

Въ самомъ дѣлѣ, хотя свойства двуатомнаго алкоголя, получаемаго изъ діаллила (Wurtz), и дѣлаютъ вѣроятнымъ существованіе псейдогликоловъ (см. § 144), но до сихъ поръ еще извѣстенъ, напр., только нормальный эфилгликолъ, между тѣмъ какъ теоретически возможнымъ представляется еще существованіе изомернаго съ нимъ псейдогликола:

эфилгликолъ: $\left.\begin{matrix} H \\ CH_2 \end{matrix}\right\} O$, $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$

псейдогликолъ: $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix}\right.$, $\left.\begin{matrix} CH \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Въ то же время, мэфил-гликолъ $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ не только не извѣстенъ, но и самое существованіе его сомнительно: онъ не образуется въ реакціяхъ, гдѣ съ вѣроятностью можно было бы ожидать его полученія (Бутлеровъ). Теорія пока еще безсильна указать причины такихъ явленій, и обстоятельство это служитъ предостереженіемъ отъ излишней довѣрчивости къ ней.—

Общіе способы образованія предѣльныхъ гликоловъ.

144. Изъ непредѣльныхъ углеводородовъ C_nH_{2n}, гликолы образуются присоединеніемъ двухъ водяныхъ остатковъ, которое можетъ быть достигнуто различными способами. Углеводороды C_nH_{2n} прямо соединяются съ бромомъ и іодомъ, а образовавшіяся галоидныя производныя, подвергаясь двойному разложенію съ солями кислотъ, даютъ сложные эфиры гликоловъ, которые, далѣе, при обработкѣ щелочью, выдѣляютъ гликолъ (*). Такимъ образомъ, напр., изъ іодистаго эфилена $C_2H_4J_2$ и уксуснокислаго серебра (Wurtz), или изъ бромистаго

(*) Надобно, впрочемъ, замѣтить, что нѣкоторыя видоизмѣненія углеводородовъ C_nH_{2n}, по видимому, неспособны производить гликолы этой реакціей. Діамиленъ $C_{10}H_{20}$ соединяется съ бромомъ, и даетъ $C_{10}H_{20}Br_2$, изъ котораго можно получить двойнымъ разложеніемъ уксусный эфиръ $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{20} \\ 2(C_2H_3O) \end{matrix}\right\} O_2$, но этотъ послѣдній, при дѣйствіи ѣдкаго кали, производитъ не гликолъ, а ангидридъ—окись діамилена $C_{10}H_{20}O$ (Bauer).—

эфилена и уксуснокислаго калія (Atkinson) полученъ уксуснокислый эфиръ эфил-гликола, дающій, съ ѣдкимъ кали или воднымъ баритомъ, самый гликолъ; напр.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_2+Ba''H_2O_2=\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2+\left.\begin{matrix}2(C_2H_3O)\\Ba\end{matrix}\right\}O_2.$$

Точно также, соединяя углеводородъ CnH_2n съ хлорноватистой кислотой $HClO$, можно образовать первые хлорангидриды (хлоргидрины гликоловъ $\left.\begin{matrix}[(CnH_2n)''Cl]'\\H\end{matrix}\right\}O$ (Carius), и дѣйствіемъ *воднаго раствора* щелочи превращать ихъ въ гликолы.

Далѣе, изъ числа углеводородовъ CnH_2n, для амилена доказана опытомъ (Carius) возможность прямаго соединенія съ перекисью водорода H_2O_2 (представляющею два водяныхъ остатка) и образованія амилгликола.—

Всѣ эти способы, вводящіе углеводородъ CnH_2n, какъ онъ есть, чистыми реакціями, въ составъ гликола, даютъ возможность, по химическому строенію углеводорода, дѣлать вѣроятное заключеніе и о химическомъ строеніи гликола. При этомъ, однакоже, необходимо имѣть въ виду и то обстоятельство, что вещества изомерныя, при аналогичныхъ реакціяхъ, могутъ иногда давать тожественные, а не изомерные, продукты. Въ самомъ дѣлѣ, галоидное производное $C_2H_4Br_2$, извѣстное подъ названіемъ бромистаго обромленнаго эфила и получаемое дѣйствіемъ брома на бромистый эфилъ, не тожественно, а только изомерно съ бромистымъ эфиленомъ $C_2H_4Br_2$, приготовляемымъ соединеніемъ брома съ эфиленомъ. Тѣмъ не менѣе бромистый обромленный эфилъ, если сдѣланныя наблюденія точны, даетъ совершенно тотъ же эфил-гликолъ, какъ и бромистый эфиленъ (Caventou). Будутъ ли высшія, по количеству угля, двугалоидныя производныя, соотвѣтствующія бромистому обромленному эфилу, давать гликолы настоящіе или псейдогликолы, изомерные съ получаемыми изъ углеводородовъ CnH_2n— вопросъ еще не рѣшенный.

Отъ углеводородовъ $CnHn_2-_2$, вѣроятно, можно вообще переходить къ двуатомнымъ алкоголямъ, соединяя эти

углеводороды съ двумя частицами галоидоводородной кислоты и подвергая галоидное производное двойнымъ разложеніямъ. Такой опытъ, сдѣланный надъ діаллиломъ C_6H_{10} (Wurtz), при помощи образованія изъ него іодистаго производнаго $C_6H_{12}J_2$, привелъ къ полученію вещества $\left.\begin{matrix}C_6H_{12}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$—такъ называемаго *діаллил-дигидрата*, которое изомерно съ *гексил-гликолемъ*, и представляетъ, по видимому, псейдогликолъ. Отъ алкоголей высшей атомности можно переходить къ гликоламъ чрезъ галоидангидриды, точно также, какъ изъ первыхъ галоидангидридовъ гликоловъ можно получать одноатомные алкоголи (см. § 132). Такимъ образомъ, напр. первый хлорангидридъ трехатомнаго алкоголя глицерина $\left.\begin{matrix}C_6H_5Cl\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, являясь по составу однохлоренным пропилгликолемъ, можетъ быть превращенъ въ этотъ послѣдній, дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода, который замѣщаетъ хлоръ (Lourenço).

Свойства предѣльныхъ гликоловъ.

145. Занимая, по химическому составу, средину между одно—и трехатомными алкоголями, гликолы становятся и по свойствамъ между тѣми и другими. Тѣ гликолы, которые до сихъ поръ наиболѣе изслѣдованы, стоящіе по вѣсу частицы довольно низко въ гомологичномъ рядѣ, представляютъ безцвѣтныя, прозрачныя, густоватыя жидкости, не имѣющія запаха и одаренныя ароматическимъ и сладковатымъ вкусомъ. Они напоминаютъ такимъ образомъ, съ одной стороны, одноатомные алкоголи, съ другой—трехатомный алкоголь глицеринъ, имѣющій сиропообразную консистенцію и сладкій вкусъ. Низшіе гликолы удобно смѣшиваются съ водою и виннымъ алкоголемъ, имѣютъ удѣльный вѣсъ тяжеле воды, и обладаютъ довольно высокой точкой кипѣнія, лежащей недалеко отъ 200°. Гликолы съ нѣсколько болѣе возвышеннымъ вѣсомъ частицы тоже жидки, но нерастворимы или довольно трудно растворимы въ водѣ. Точка кипѣнія гликоловъ представляетъ интересную особенность: она, для низшихъ, по крайней мѣрѣ, членовъ, не возвышается и даже понижается немного съ увеличеніемъ вѣса частицы: *эфил-гликолъ* кипитъ при

197,5°, *пропил-гликолъ*—около 188°, *бутил-гликолъ*—около 183°, *амил-гликолъ*—при 177°. Высшіе гликолы (*гексил-гликолъ, октил-гликолъ*), на сколько это извѣстно, имѣютъ однакоже точку кипѣнія выше 200°. Нельзя, впрочемъ, ручаться, чтобы четыре извѣстные двуатомные предѣльные алкоголи всѣ были дѣйствительно настоящіе гликолы, а не псейдогликолы. Судя потому, что только первые три изъ нихъ подвергаются правильному замѣщенію 2 паевъ водорода паемъ кислорода (эфил-гликолъ даетъ *гликоловую*, пропил-гликолъ—*молочную*, бутил-гликолъ—*бутилактиновую* кислоту, а *амил-гликолъ*, колъ, теряя, при окисленіи, пай угля и водородъ, даетъ ту же кислоту, какъ и бутил-гликолъ)—скорѣе можно полагать, что амил-гликолъ долженъ быть причисленъ къ псейдогликоламъ. На отсутствіе полной аналогіи, между извѣстными нынѣ гликолами, указываетъ также содержаніе ихъ къ іодоводородной кислотѣ: эфил-гликолъ даетъ съ нею іодистый эфиленъ $C_2H_4J_2$, и подобнымъ же образомъ содержится дигидратъ діаллила, производящій съ іодоводородомъ соединеніе $C_6H_{12}J_2$, между тѣмъ, какъ пропил-гликолъ, бутил-гликолъ и гексильный гликолъ, изомерный съ дигидратомъ діаллила, переходятъ, дѣйствіемъ іодоводорода, въ одно-іодистыя предѣльныя производныя C_3H_7J, C_4H_9J и $C_6H_{13}J$.—Легко быть можетъ, что при изученіи такихъ превращеній гликоловъ, гдѣ измѣненію будетъ подвергаться ихъ радикалъ, эта не полнота аналогіи—несходство химическаго строенія гликольныхъ радикаловъ C_nH_{2n}—обнаружится еще болѣе.

Съ пятихлористымъ фосфоромъ, гликолы даютъ галоидныя, двухлористыя производныя, тожественныя съ галоидными производными, получаемыми изъ углеводородовъ C_nH_{2n}, изъ которыхъ гликолы образовались. Теряя воду прямо, дѣйствіемъ хлористаго цинка, гликолы (эфил—и пропил-гликолъ) даютъ альдегиды, тожественные съ получаемыми изъ соотвѣтствующихъ одноатомныхъ алкоголей, окисленіемъ:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2-H_2O=\underset{\text{уксусный альдегидъ}}{C_2H_4O},$$

а если потеря воды происходитъ не непосредственно, то изъ гликоловъ образуются ангидриды—такъ называемыя *окись эфилена, окись пропилена* и проч. Эти последнія вещества изомерны съ альдегидами, и соединяясь съ водою, опять могутъ производить гликолы, между тѣмъ какъ альдегиды лишены такой способности. Такое отношеніе заставляетъ полагать, что группа CnH_2n, напр. въ эфил-гликолѣ и въ окиси эфилена, имѣетъ одинаковое химическое строеніе, между тѣмъ, какъ въ альдегидахъ оно измѣнилось. Реакція (не прямая потеря воды), дающая начало окисямъ CnH_2nO слѣдующая (Wurtz):

хлоргидринъ эфил-гликола

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2+HCl=\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O \text{ (въ } \textit{сухомъ} \text{ видѣ)}=C_2H_4O+KCl+H_2O.$$

Непредѣльные гликолы.

146. Къ числу веществъ непредѣльнаго типа CnH_2n, аналогичныхъ настоящимъ гликоламъ, принадлежитъ *дигидратъ конилена* или *кониленный гликолъ* $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, полученный изъ соединенія конилена (см. § 111) съ бромомъ $C_8H_{14}Br_2$, двойными разложеніями: превращеніемъ, сначала, въ уксусный сложный эфиръ, потомъ, обработкой этаго послѣдняго сухимъ ѣдкимъ кали (Wertheim). Кониленный гликолъ представляетъ жидкость почти не растворимую въ водѣ, одаренную ароматическимъ запахомъ и кипящую около 135°.—

Гомологомъ кониленнаго гликола по составу будетъ *терпинъ* (см. § 113) $C_{10}H_{20}O_2=\left.\begin{matrix}C_{10}H_{18}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Алкогольная натура его выражается въ способности производить галоидангидриды (напр. $C_{10}H_{18}Br_2$), при дѣйствіи галоидныхъ соединеній фосфора, и въ образованіи особаго уксуснаго сложнаго эфира, при взаимнодѣйствіи терпина и ангидрида уксусной кислоты (Oppenheim). По способности легко выдѣлять углеводородъ $C_{10}H_{16}$, терпинъ не можетъ однакоже считаться полнымъ аналогомъ настоящихъ гликоловъ, и, скорѣе, представляетъ псейдогликолъ.

Изъ болѣе непредѣльныхъ дигидратовъ углеводородовъ, одни представляютъ, по видимому, псейдогликолы, для другихъ извѣстны только замѣщенныя производныя, между тѣмъ какъ самые дигидраты остается еще приготовить. Сюда отнесется, быть можетъ, *пирослизевой* алкоголь, образующійся, по видимому, дѣйствіемъ амальгамы натрія съ водою или щелочей (см. § 181) на *фурфуролъ* (пирослизевой альдегидъ). Составъ его вѣроятно будетъ $C_5H_6O_2$ (Beilstein).—Двуатомнымъ алкоголемъ, соотвѣтствующимъ по составу одноатомному бензильному алкоголю, является *салигенинъ* $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$—тѣло, получаемое разложеніемъ салицина—особаго глюкозида (производнаго сахаристаго вещества—глюкозы), находящагося въ корѣ вербъ (Piria). Салигенинъ представляетъ бѣлое кристаллическое тѣло, легко растворимое въ горячей водѣ и алкоголѣ, труднѣе—въ холодной водѣ, возгоняющееся при нагрѣваніи. Подобно настоящимъ алкоголямъ, салигенинъ, окисляясь правильно, превращается сначала, что особенно интересно, въ альдегидъ *салициловый* $C_7H_6O_2$ (изомерный съ бензойной кислотой) или такъ называемую *спироилистую* кислоту, а потомъ—въ кислоту, салициловую $C_7H_6O_3$, относящуюся къ салигенину также, какъ напр. гликоловая кислота относится къ эфилгликолу. Въ свой чередъ, присоединяя къ салициловому альдегиду водородъ, дѣйствіемъ амальгамы натрія и воды, можно получить салигенинъ (Beilstein и Reinecke). Съ кислотами, салигенинъ можетъ, хотя съ трудомъ, давать сложные эфиры (Berthelot), но не даетъ хлорангидрида, при дѣйствіи пятихлористаго фосфора. Подъ вліяніемъ этаго послѣдняго реагента, какъ и вообще при дѣйствіи веществъ отнимающихъ воду, салигенинъ легко теряетъ H_2O и даетъ *салиретинъ* C_7H_6O, изомерный съ бензойнымъ альдегидомъ—вещество, относящееся къ салигенину, какъ окись эфилена относится къ эфилгликолу, но не аналогичное по содержанію съ этой послѣдней окисью. Между салигениномъ и бензильнымъ алкоголемъ не повторяется однакоже вполнѣ отношеніе, существующее между эфильнымъ алкоголемъ и эфилгликоломъ. Въ самомъ дѣ-

лѣ, уксусная кислота, получаемая окисленіемъ виннаго алкоголя, можетъ быть превращена въ гликоловую, происходящую при окисленіи эфилгликола, а бензойная кислота, получаемая окисленіемъ бензильнаго алкоголя, превращается при подобныхъ же условіяхъ, не въ *салициловую* кислоту (см. выше), а въ изомерную ей кислоту *оксибензойную*. Изомерный салигенину *орсинъ*, получаемый изъ кислотъ, содержащихся въ разныхъ красильныхъ поростахъ (Variolaria dealbata и проч.), быть можетъ, также будетъ двуатомный псейдоалкоголь, но во всякомъ случаѣ, менѣе близкій къ нормѣ, чѣмъ салигенинъ. Съ орсиномъ гомологичны по составу и аналогичны по свойствамъ *бетаорсинъ* $C_8H_{10}O_2$, получаемый также изъ поростовъ, и *резорсинъ* $C_6H_6O_2$, происходящій плавленіемъ нѣкоторыхъ смолистыхъ тѣлъ (гальбанумъ и аммоніакальной смолы) съ ѣдкимъ кали.

Такъ называемый анисовый алкоголь (см. ниже—ангидридо-гидраты) $C_8H_{10}O_2$, заключающій одинъ не замѣщенный водяной остатокъ и обладающій поэтому свойствами алкоголя одноатомнаго, содержитъ мэфилъ на мѣсто водорода другаго водянаго остатка такъ, что его раціональная (неполная) формула будетъ $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_7H_6\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$. Если въ немъ мэфилъ будетъ замѣщенъ водородомъ, то, безъ сомнѣнія, получится гликолъ изомерный съ салигениномъ и, судя по свойствамъ анисоваго алкоголя, вѣроятно, болѣе нормальный, нежели салигенинъ.—

147. Дигидратъ углеводорода, представляющій также непредѣльный гликолъ еще менѣе нормальный, чѣмъ салигенинъ, будетъ *пирокатехинъ* (Brenzcatechin) или *оксифенолъ* $C_6H_6O_2$ (*), изомерный съ резорсиномъ и находящійся къ фенолу въ томъ же отношеніи, въ какомъ эфилгликолъ находится къ эфильному алкоголю. Къ нормальнымъ, еще не полученнымъ

(*) Оксифенолъ можетъ разсматриваться какъ продуктъ замѣщенія пая водорода въ фенолѣ водянымъ остаткомъ. Для обозначенія такого отношенія употребляется слогъ *окси*—. Въ этомъ смыслѣ эфилгликолъ можетъ быть названъ *окси-эфильнымъ* алкоголемъ.—

ароматическимъ гликоламъ, оксифенолъ будетъ, очевидно, относиться также, какъ фенолы, вообще, относятся къ одноатомнымъ нормальнымъ ароматическимъ алкоголямъ. —Пирокатехинъ представляетъ бѣлое кристаллическое тѣло, удобно перегоняющееся безъ разложенія, легко растворимое въ водѣ и алкоголѣ. Образуется онъ изъ оксисалициловой кислоты $\left.\begin{matrix} C_7H_3O \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$ и нѣкоторыхъ ея изомеровъ, потерею углекислоты также, какъ фенолъ—изъ салициловой (Lautemann). Кромѣ того, пирокатехинъ получается изъ нѣкоторыхъ, такъ называемыхъ, дубильныхъ веществъ—преимущественно, изъ катехино-дубильной кислоты—сухою перегонкою. Сильнымъ нитрованіемъ онъ, вѣроятно, будетъ превращаться, соотвѣтственно фенолу, въ тринитрованное производное—*окситринитрофенолъ* или кислоту *стифниновую.* При окисленіи, оксифенолъ, какъ и фенолъ, не дастъ кислоты.—Какъ альдегиды къ алкоголямъ нормальнымъ, или кетоны къ вторичнымъ одноатомнымъ алкоголямъ, относятся къ оксифенолу, по эмпирическому составу *умбеллиферонъ* $C_6H_4O_2$ (Zwenger)—тѣло, получаемое перегонкой смолъ, содержащихся въ нѣкоторыхъ зонтичныхъ растеніяхъ (Umbelliferae). Далѣе, къ оксифенолу примыкаетъ изомерный съ нимъ *гидрохинонъ* (Wöhler)—вещество также кристаллическое, получаемое потерею углекислоты изъ кислоты *карбогидрохиноновой*, изомерной съ оксисалициловою. Кромѣ того, онъ происходитъ также изъ *хинона* (ср. § 196), изомернаго съ умбеллифирономъ, присоединеніемъ водорода, а изъ нѣкоторыхъ дубильныхъ веществъ, напр. кислоты хинной—сухой перегонкой. Наконецъ, гидрохинонъ можетъ еще получаться изъ глюкозида *арбутина*, находящагося въ листьяхъ и стебляхъ брусники, и относящагося къ нему подобно тому, какъ салицинъ относится къ салигенину. Образованіе гидрохинона изъ хинона, очевидно, соотвѣтствуетъ полученію одноатомныхъ нормальныхъ и вторичныхъ алкоголей изъ альдегидовъ и кетоновъ, но здѣсь замѣчательно существованіе промежуточнаго члена, представляющаго, по эмпирическому составу, какъ бы соединеніе хинона и гидрохинона. Это такъ называемый

зеленый гидрохинонъ—тѣло, имѣющее въ растворах красный цвѣтъ, а въ твердомъ видѣ образующее зеле ные кристаллы съ сильнымъ металлическимъ блескомъ.—

Гидрохиноны, какъ безцвѣтный, такъ и зеленый, да ютъ окисленіемъ хинонъ, но далѣе, въ кислоту, не пе реходятъ. Гомологомъ оксифенола можетъ считатьс тѣло $C_7H_8O_2$, получаемое изъ собственно такъ называе маго креозота, дѣйствіемъ іодоводорода. Креозотъ пред ставляетъ производное этаго тѣла, гдѣ 1 пай воднаг водорода замѣщенъ мэфиломъ, и превращается слѣдую щимъ образомъ (Hugo Müller):

$$C_8H_{10}O_2+HJ=C_7H_8O_2+CHJ_3.$$

Тѣло $C_7H_8O_2$, изомерное съ орсиномъ, можетъ полу чить названіе *оксикресола*.

Производное дигидрата углеводороднаго еще болѣ непредѣльнаго, чѣмъ сейчасъ описанные, представляет какъ кажется, *орозелоновый* алкоголь $C_7H_6O_2$. Веществ это, по реакціямъ своимъ, въ которыхъ оно содержитс какъ алкоголь одноатомный, заставляетъ догадыватьс что въ немъ, какъ и въ анисовомъ алкоголѣ, водород одного водянаго остатка уже замѣщенъ. Орозелоновы алкоголь, въ видѣ сложныхъ эфировъ валеріаннаго ангеликоваго, составляетъ *атамантинъ* (изъ корня р стенія Athamantha oreoselinum) и *пейцеданинъ* или *им ператоринъ* (изъ корней растеній Peucedanum officina и Imperatoria ostruthium).—Къ одному непредѣльном ряду съ орозелоновымъ алкоголемъ принадлежитъ, бы можетъ, алкоголь *ейгеновый (ейгенолъ)* $C_{10}H_{12}O_2$, обы кновенно называемый ейгеновой кислотой, и находящі ся въ летучемъ маслѣ гвоздики. Вещество это, по сп собности вымѣнивать водородъ на металлъ, и соединят ся съ углекислотой, при содѣйствіи натрія (образу *ейгетиновую* кислоту), приближается къ феноламъ в обще, и, въ особенности (по количеству углерода)—к тимолу. Эйгенолъ можетъ давать сложные эфиры.—

c) Трехатомные алкоголи ил тригидраты углеводородных радикаловъ.

Общая характеристика

148. Само собою разумѣется, что, при содержан

трехъ водяныхъ остатковъ и трехатомности углеводородныхъ радикаловъ, здѣсь становятся возможными три случая замѣщенія. Напр.

трех-атомныхъ алкоголей.

Пропилглицеринъ $\left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$

1-й хлорангидридъ или монохлоргидринъ	2-й хлорангидридъ или дихлоргидринъ	3-й хлорангидридъ или трихлоргидринъ
$\left.\begin{matrix} C_3H_5Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_3H_5Cl_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$	$C_3H_5Cl_3$
одноуксусный эфиръ	дву-уксусный эфиръ	трехуксусный эфиръ
$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_3O)' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3$	$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ 2(C_2H_3O) \\ H \end{matrix}\right\} O_3$	$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ 3(C_2H_3O) \end{matrix}\right\} O_3.$

Очевидно, возможенъ также случай образованія сложныхъ эфировъ, содержащихъ радикалы двухъ или трехъ различныхъ кислотъ, или также—случай образованія веществъ, промежуточныхъ между сложными эфирами и галоидангидридами; напр.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5Cl_2 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O \quad \text{или} \quad \left.\begin{matrix} C_3H_5Cl \\ 2(C_2H_3O) \end{matrix}\right\} O_2.$$

Для кислоты двуосновной съ радикаломъ R'' здѣсь становятся возможными случаи образованія сложныхъ эфировъ:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ R'' \\ H \end{matrix}\right\} O_3 \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} 2(C_3H_5) \\ 3R'' \end{matrix}\right\} O_6 = \begin{matrix} \left.\begin{matrix} R'' \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} O_2 \\ \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ R'' \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} R'' \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ R'' \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix} .$$

Для кислоты двуосновной съ радикаломъ R'' и кислоты одноосновной съ радикаломъ r' возможенъ случай:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ R'' \\ r' \end{matrix}\right\} O_3 ,$$

а для кислоты трехосновной съ радикаломъ R''' долженъ получиться сложный эфиръ:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ R''' \end{matrix}\right\} O_3.$$

При окисленіи, изъ трехатомныхъ алкоголей, еще не

удавалось получить альдегидовъ, но вымѣнивая водородъ на кислородъ, они, подобно другимъ алкоголямъ, даютъ кислоты. Могутъ ли существовать нѣсколько степеней такого окисленія для трехатомнаго алкоголя—это вопросъ еще не рѣшенный опытомъ, но извѣстно, что кислота, представляющая продуктъ замѣщенія 2 паевъ водорода однимъ паемъ кислорода, въ трехатомномъ алкоголѣ, является одноосновною. Въ ней содержатся три водяныхъ остатка, но два изъ нихъ удерживаютъ алкогольный характеръ и только третій—тотъ, который соединенъ непосредственно съ группой CO—обладаетъ характеромъ кислотнымъ. Таково отношеніе между пропилглицериномъ и получаемой изъ него трехатомной одноосновной кислотой глицериновой, которая, безъ сомнѣнія, имѣетъ химическое строеніе, выражаемое формулой:

$$\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2 \\ \left.\begin{matrix} C\ O \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. .$$

Что касается изомеріи трехатомныхъ алкоголей, то едва ли есть причина сомнѣваться въ ея возможности. Теоретически являются здѣсь вѣроятными многочисленныя изомерныя видоизмѣненія, но недостатокъ фактовъ дѣлаетъ всякое развитіе этихъ предположеній преждевременнымъ.—

Предѣльные глицерины.

149. Изъ предѣльныхъ трехатомныхъ алкоголей или *глицериновъ* извѣстно только два — *пропилглицеринъ* $C_3H_8O_3$ или глицеринъ, собственно такъ называемый, и *амилглицеринъ* $C_5H_{12}O_3$.—Хорошо изслѣдованъ только первый изъ нихъ. Существованіе болѣе простыхъ членовъ ряда—*эфилглицерина* $C_2H_6O_3$ и *мэфилглицерина* CH_4O_3 подлежитъ сильному сомнѣнію.—

Какъ пропилглицеринъ, такъ и амилглицеринъ получаются изъ опредѣленныхъ видоизмѣненій соотвѣтствующихъ предѣльныхъ трехатомныхъ производныхъ $C_3H_5Br_3$ и $C_5H_9Br_3$, двойными разложеніями, аналогичными тѣмъ, какими могутъ быть получены гликолы и одноатомные алкоголи.—Видоизмѣненій галоидо-производнаго съ формулой $C_3H_5Br_3$, способныхъ давать пропилгли-

церинъ и изомерныхъ между собою—два: одно изъ нихъ, такъ называемый *трехбромистый аллилъ*, получается дѣйствіемъ брома на іодистый аллилъ (см. § 123), другое—*трибромгидринъ*—происходитъ замѣщеніемъ водяныхъ остатковъ бромомъ въ глицеринѣ. Въ тоже время, галоидное производное, приготовленное обромленіемъ бромистаго пропилена, и изомерное съ обоими предыдущими, не даетъ глицерина (Berthelot, Wurtz).— Напротивъ, амилглицеринъ именно можетъ быть полученъ изъ производнаго $C_5H_9Br_3$, приготовленнаго обромленіемъ бромистаго амилена $C_5H_{10}Br_2$ (Bauer), которое, въ свой чередъ, происходитъ отъ прямаго соединенія брома съ амиленомъ, получаемымъ дѣйствіемъ хлористаго цинка на обыкновенный амильный алкоголь.—

Пропилглицеринъ, полученный еще Scheele и названный имъ жировымъ сахаромъ (Oelsüss)—приготовляется изъ различныхъ растительныхъ и животныхъ жировъ, представляющихъ сложные *трехкислотные* эфиры пропилглицерина и различныхъ одноатомныхъ кислотъ (съ радикаломъ одноатомнымъ R'). Разлагая или, какъ говорятъ, омыляя жиры щелочью, получаютъ глицеринъ и мыло (соль) кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\R'_3\end{matrix}\right\}O_3+3KHO=\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3+3\left[\left.\begin{matrix}R'\\K\end{matrix}\right\}O\right],$$

Жиры могутъ разлагаться также и одной водою при возвышенной температурѣ:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\R'_3\end{matrix}\right\}O_3+3H_2O=\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3+3\left(\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O\right).$$

Наконецъ, замѣчательно постоянное образованіе небольшаго количества пропилглицерина, при броженіи алкоголей высшей атомности (сахаристыхъ алкоголей, Pasteur).

Пропилглицеринъ представляетъ безцвѣтный, сладкій сиропъ, удобно растворимый въ водѣ и винномъ алкоголѣ. Удѣльный вѣсъ=1,28. Кипитъ, подъ обыкноненнымъ атмосфернымъ давленіемъ, при 275°—280°, но при этомъ частію разлагается, выдѣляя изъ своего состава нѣсколько воды.

Дѣйствіемъ веществъ, сильно отнимающихъ воду, онъ переходитъ въ непредѣльный альдегидъ—акролеинъ:

$$C_3H_8O_3-2H_2O=C_3H_4O.$$

Осторожнымъ окисленіемъ, глицеринъ превращается въ глицериновую кислоту (см. выше).—При продолжительномъ дѣйствіи дрождей и воды, въ температурѣ 20°—30°, изъ глицерина можетъ образоваться пропіоновая кислота $C_3H_6O_2$.—

При нагрѣваніи съ кислотами въ запаянныхъ трубкахъ, глицеринъ удобно даетъ сложные эфиры—искусственные жиры большаго или меньшаго насыщенія (смотря по температурѣ и продолжительности дѣйствія) т. е. вещества, представляющія глицеринъ гдѣ 1 или 2 или всѣ 3 пая водорода въ водяныхъ остаткахъ, замѣщены радикалами кислотными.—

Хлористо—и бромистоводородная кислоты, также какъ и соединенія фосфора съ этими галоидами, дѣйствуя на глицеринъ, производятъ различные галоидангидриды. Іодистоводородная кислота даетъ съ нимъ или іодистый аллилъ C_3H_5J или іодистый пропилъ C_3H_7J. Послѣдній оказался содержащимъ радикалъ не нормальнаго, а вторичнаго пропильнаго (димэфилированнаго мэфильнаго) алкоголя (Erlenmeyer, Морковниковъ)—обстоятельство, могущее служить, въ будущемъ, указаніемъ при сужденіи о химическомъ строеніи радикала глицерила $(C_3H_5)'''$ и изомерныхъ галоидныхъ производныхъ $C_3H_5Br_3$, способныхъ давать глицеринъ. Про *амилглицеринъ* пока извѣстно только, что онъ по наружнымъ свойствамъ весьма похожъ на обыкновенный глицеринъ (Bauer).—

Непредѣльные тригидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Непредѣльныхъ трехатомныхъ алкоголей, близко аналогичныхъ глицеринамъ, не извѣстно, но есть вещества, которыя могутъ считаться непредѣльными *псейдоглицеринами*. Сюда относится *пирогаллинъ* $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ (неправильно называемый также *пирогалловой* или *пирочернильно-орѣшковой* кислотой), относящійся къ оксифенолу также, какъ послѣдній относится къ фенолу, и заслуживающій по этому, названіе *діоксифенола*. Пирогаллинъ происходитъ изъ *діоксисалициловой* или *галловой* (чер-

нильно-орѣшковой) кислоты (см. § 193), потерею углекислоты, аналогично образованію фенола изъ салициловой кислоты. Пирогаллинъ бѣлъ, кристалличенъ, летучъ, и отличается способностью, въ присутствіи щелочей, жадно поглощать кислородъ, выдѣляя нѣсколько углекислоты и окиси углерода, и окрашиваясь въ темнобурый цвѣтъ. При нагрѣваніи съ кислотой стеариновой (Rösing),—съ хлористымъ ацетиломъ (Nachbaur), пирогаллинъ способенъ, подвергаясь двойнымъ разложеніямъ, давать соединенія, представляющія продукты замѣщенія водорода въ пирогаллинѣ радикаломъ кислоты. Соединенія эти будутъ его сложными эфирами.

Съ пирогаллиномъ изомеренъ *флороглюцинъ*, одаренный, по видимому, также алкогольнымъ характеромъ и образующійся (Hlasiwetz) изъ *флоретина*, *морина*, *маклюрина* и *кверцетина*. Флоретинъ и кверцетинъ представляютъ, въ свой чередъ, продукты превращенія особыхъ, встрѣчающихся въ нѣкоторыхъ растеніяхъ, глюкозидовъ—*флоридзина* (ср. § 139) и *кверцитрина*, а моринъ и маклюринъ получаются изъ растенія красильной шелковицы (Morus tinctoria). Всѣ они заключаютъ остатокъ или остатки флороглюцина (флороглюцинъ, потерявшій болѣе или менѣе водяныхъ остатковъ), связанные кислородомъ, или между собою, или съ остатками другихъ веществъ. Они даютъ флороглюцинъ—одни, при содѣйствіи выдѣляющагося водорода, другіе—при содѣйствіи воды. Водородъ и элементы воды служатъ здѣсь, безъ сомнѣнія, какъ и во множествѣ другихъ случаевъ, для дополненія разъединяющихся остатковъ и превращенія ихъ въ частицы.—

d) Четырехатомные алкоголи или тетрагидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Предѣльный тетрагидратъ углеводороднаго радикала.

X 150. Извѣстно лишь одно такое вещество, котораго химическій характеръ достаточно опредѣленъ для того, чтобы положительно считать его четырехатомнымъ алкоголемъ; это—*эритритъ* $\left.\begin{matrix}C_4H_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ (*эритроманнитъ*,

фицитъ, псейдорсинъ, эритроглюцинъ)—тѣло, добываемое изъ нѣкоторыхъ низшихъ растенiй: изъ лишая Rocella Montagnei и изъ Protococcus vulgaris. Въ первомъ находится сложный эфиръ эритрита и кислоты орселлевой (такъ называемый эритринъ, который разлагается со щелочами, производя эритритъ.)—

Эритритъ представляетъ бѣлое, кристаллическое тѣло, легко растворимое въ водѣ, и обладающее сладкимъ вкусомъ. При нагрѣванiи плавится при 120°, а при 300°, можетъ частiю улетучиваться.—Его алкогольная натура выражается въ способности производить, при нагрѣванiи съ кислотами, сложные эфиры, при чемъ на одну частицу эритрита, можетъ входить въ реакцiю до 4 частицъ одноатомной кислоты. Аналогiя эритрита съ глицериномъ и т. п. ясна также изъ того, что съ концентрированной iодоводородной кислотой, онъ производитъ (см. §§ 108, 119, 135) iодистый псейдобутилъ C_4H_9J (de Luynes). При плавленiи съ ѣдкимъ кали, эритритъ даетъ водородъ и уксусную кислоту (Lamy):

$$C_4H_{10}O_4 = 2C_2H_4O_2 + H_2.$$

е) Гидраты углеводородныхъ радикаловъ высшей атомности или сахаристые алкоголи.

Общiя замѣчанiя о составѣ и свойствахъ алкоголей высшей атомности.

151. Пяти-атомные алкоголи остаются пока еще не извѣстными, но при нынѣшнемъ состоянiи теоретическихъ воззрѣнiй, нѣтъ никакого повода предполагать, чтобы они не существовали. Число извѣстныхъ шести-атомныхъ алкоголей, напротивъ, довольно значительно. Сюда относятся многiя изъ тѣлъ, извѣстныхъ подъ общимъ названiемъ *сахаристыхъ веществъ*.—Нѣкоторое сходство этихъ послѣднихъ, по наружнымъ свойствамъ, съ глицериномъ наводило уже на мысль объ ихъ алкогольной натурѣ, и на счетъ справедливости этой догадки не осталось сомнѣнiя послѣ того, какъ оказалось возможнымъ получить, дѣйствiемъ кислотъ на многiя сахаристыя вещества, производныя, вполнѣ аналогичныя сложнымъ эфирамъ (Berthelot). Maximum количества одно-

атомныхъ кислотъ (6 частицъ), вступающихъ при этомъ въ реакцію съ частицей сахаристыхъ веществъ, показалъ ихъ атомность. Позже открыты были и нѣкоторыя другія отношенія (см. ниже), дополняющія алкогольную характеристику этихъ высшихъ гидратовъ, и указывающія на непредѣльность нѣкоторыхъ изъ нихъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ, при болѣе точномъ проведеніи аналогіи между сахаристыми веществами и низшими многоатомными алкоголями, пришлось считать не всѣ сахаристыя вещества за дѣйствительные алкоголи: между ними нашлись способныя, принимая воду, распадаться на болѣе простыя тѣла, а превращеніе это составляетъ признакъ такихъ ангидридовъ, въ которыхъ углеродистые радикалы соединены посредственно, кислородомъ. Сахаристымъ веществомъ называютъ иногда уже и четырехатомный эритритъ, а извѣстные нынѣ представители шести-атомныхъ предѣльныхъ алкоголей будутъ *маннитъ* и его изомеръ *дульцитъ* или *мелампиритъ*. Непредѣльными алкоголями той же атомности являются такъ называемыя *глюкозы*.—

Всѣ, достататочно извѣстные до нынѣ, шести-атомные алкоголи заключаютъ 6 паевъ угля въ частицѣ—обстоятельство, заслуживающее быть замѣченнымъ, и наводящее на мысль, что, быть можетъ, вообще у алкоголей, въ простѣйшихъ гомологичныхъ членахъ, число паевъ угля и число водяныхъ остатковъ (атомность) одинаковы. Въ самомъ дѣлѣ, если оставить въ сторонѣ сомнительныя показанія о существованіи эфилглицерина, то оказывается, что простѣйшій одноатомный алкоголь (мэфильный) содержитъ 1 пай угля, простѣйшій двуатомный алкоголь (эфилгликолъ)—2 пая угля, простѣйшій трехатомный алкоголь (пропилглицеринъ)—3 пая угля, простѣйшій четырехатомный алкоголь (эритритъ)—4 пая угля и простѣйшіе шести-атомные алкоголи (маннитъ и проч.)—6 паевъ угля. Нынѣ, нѣтъ причины думать, чтобы высшіе гомологи шести-атомныхъ алкоголей не существовали, но они, до сихъ поръ по крайней мѣрѣ, остаются еще не извѣстными.

152. Высшіе алкоголи распространены, преимущественно, въ растительныхъ организмахъ, но встрѣчают- Нахожденіе и способы обра-

зованія высшихъ алкоголей.

ся также и въ животныхъ. Весьма распространены въ царствѣ растительномъ производныя этихъ алкоголей, въ которыхъ водородъ водяныхъ остатковъ замѣщенъ тѣми или другими группами. Вещества эти, принадлежащія, большею частію, къ классу ангидридо-гидратовъ, и дающія легко, двойными разложеніями, сахаристые (высшіе) алкоголи, извѣстны подъ общимъ названіемъ *глюкозидовъ*. Въ близкомъ отношеніи находятся, далѣе, къ высшимъ алкоголямъ, тѣ изъ такъ называемыхъ *индифферентныхъ растительныхъ безазотныхъ* веществъ, которыя, какъ напр. древесина, крахмалъ и проч., могутъ, соединяясь, подъ извѣстными вліяніями, съ водою, переходить въ глюкозы. Подобнымъ же образомъ и нѣкоторыя сахаристыя вещества, представляющія неполные ангидриды высшихъ алкоголей, даютъ эти послѣдніе, при дѣйствіи воды: обыкновенный (тростниковый) сахаръ или *сахарозъ* превращается этимъ путемъ въ глюкозы.—

Случаевъ искусственнаго полученія высшихъ алкоголей чистыми реакціями до сихъ поръ еще нѣтъ, но есть однакоже случаи синтетическаго образованія: при дѣйствіи амальгамы натрія на щавелевый эфильный сложный эфиръ происходитъ сахаристое вещество, способное бродить, и вѣроятно принадлежащее къ числу глюкозъ (Löwig); дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей на *діоксимэфиленъ* $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O_2$ (вещество, представляющее сложный ангидридъ мэфилена $(CH_2)''$, неизвѣстнаго въ видѣ самостоятельной частицы)—происходитъ сахаристое вещество *метеленитанъ* (Бутлеровъ), быть можетъ, представляющее аналогъ одного изъ ангидридовъ маннита—такъ называемаго *маннитана*; при дѣйствіи уксуснокислаго серебра на шестихлористый бензолъ, $C_6H_6Cl_6$, происходятъ вещества, еще содержащія хлоръ, но напоминающія, по нѣкоторымъ свойствамъ, сложные эфиры сахаристыхъ алкоголей (Rosenstiel). Въ самомъ дѣлѣ, шести-атомный бензолъ можетъ быть разсматриваемъ, какъ полный хлорангидридъ непредѣльнаго шести-атомнаго алкоголя, и если бы удалось замѣстить въ немъ шесть паевъ хлора водяными остатками, то должна бы полу-

чится одна изъ глюкозъ $C_6H_{12}O_6 = \left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$.—Если вѣрно наблюденіе Berthelot, что изъ глицерина можетъ, при нѣкоторыхъ условіяхъ, происходить глюкозоподобное вещество, то этотъ случай, быть можетъ, также представляетъ синтетическій способъ образованія сахаристаго алкоголя.

153. Представителями предѣльныхъ шести-атомныхъ алкоголей будутъ *маннитъ* и изомерный съ нимъ *дульцитъ (меламприритъ)* $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$. Оба они находятся готовыми въ растеніяхъ; первый въ разныхъ породахъ ясеня (Fraxinus), въ ихъ сокѣ, который, сгущаясь, даетъ такъ называемую *манну*, второй—въ маннѣ, получаемой изъ неизвѣстнаго мадагарскаго растенія, въ сокѣ растенія Melampyrum nemorosum и, также, въ нѣкоторыхъ другихъ растеніяхъ. Кромѣ того, маннитъ, вмѣстѣ съ особымъ камедистымъ веществомъ, можетъ происходить изъ тростниковаго сахара и нѣкоторыхъ другихъ сахаристыхъ веществъ, при такъ называемомъ слизевомъ броженіи. Изъ лѣвой глюкозы (левюлоза), маннитъ получается присоединеніемъ водорода при дѣйствіи амальгамы натрія и воды (Linnemann):

Предѣльные шести-атомные алкоголи.

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Маннитъ и дульцитъ оба кристаллизуются въ прозрачныхъ призматическихъ кристаллахъ, легко растворимыхъ въ водѣ, труднѣе—въ алкоголѣ, и обладаютъ сладкимъ вкусомъ. Оба они не летучи и не дѣйствуютъ на поляризованный лучь свѣта. Слабыми окисляющими вліяніями, они, теряя водородъ, превращаются въ особыя глюкозы $C_6H_{12}O_6$, которыя, такимъ образомъ, могутъ быть разсматриваемы, какъ альдегиды этихъ предѣльныхъ алкоголей (Gorup-Besanez, Carlet). Болѣе сильнымъ окисленіемъ, маннитъ, чрезъ замѣщеніе двухъ паевъ водорода кислородомъ, переходитъ въ особую *маннитовую* кислоту (Gorup-Besanez). Еще болѣе сильное окисленіе разрушаетъ частицу маннита и дульцита. Дѣйствіемъ азотной кислоты могутъ получаться изъ нихъ

кислота слизевая (§ 198), виноградная (или ея изомеръ) (§ 193), а также—кислоты щавелевая и муравейная.—

Продолжительное нагрѣваніе, и особенно—при содѣйствіи кислотъ, заставляетъ эти алкоголи терять воду; изъ маннита, потерею 1 частицы воды, происходитъ *маннитанъ*, а изъ дульцита—*дульцитанъ*.—Теряя 2 частицы воды, маннитъ производитъ такъ называемый *маннидъ* (Berthelot).—

Съ многими кислотами, при нагрѣваніи или прямо, маннитъ и дульцитъ производятъ свои сложные эфиры, а иногда въ то же время теряютъ воду такъ, что получаемыя вещества являются сложными эфирами маннитана и дульцитана.—Подобно алкоголямъ высшей атомности вообще, маннитъ и дульцитъ склонны, при дѣйствіи металлическихъ окисловъ, вымѣнивать водородъ своихъ водяныхъ остатковъ на металлы; такимъ образомъ, существуютъ напр. известковыя и свинцовыя производныя маннита.

Дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты, какъ маннитъ, такъ и дульцитъ даютъ (см. § 119) іодистый (псейдо-) гексилъ $C_6H_{13}J$ (Erlenmeyer и Wanklyn). Образующееся, въ томъ и другомъ случаѣ, іодистое соединеніе, кажется, тожественно, но изъ дульцита, по видимому, происходитъ оно менѣе легко и въ меньшемъ количествѣ.—

Непредѣльные шести-атомные алкоголи.

154. Изъ непредѣльныхъ шести-атомныхъ алкоголей наиболѣе извѣстны три изомерныхъ видоизмѣненія *глюкозъ*—$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_6 = C_6H_{12}O_6$, отличающіяся между собою или дѣйствіемъ на поляризованный лучь свѣта, или наружнымъ видомъ. *Декстрозъ* (виноградный сахаръ, крахмальный сахаръ, обыкновенная или правая глюкоза) способенъ кристаллизоваться (изъ водянаго раствора съ одной частицей кристаллизаціонной воды, а изъ алкогольнаго безъ нея) въ мелкихъ не явственныхъ кристаллахъ и вращаетъ плоскость поляризаціи вправо; *левюлозъ* (плодовой или некристаллическій сахаръ, лѣвая глюкоза, патока) представляетъ сиропообразное вещество и вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво; *галактозъ* (молочная глюкоза) кристаллизуется легче декстроза, и вращаетъ плоскости поляризаціи также вправо. Къ этимъ вещест-

вамъ примыкаютъ многія другія, еще мало изслѣдованныя, происходящія при различныхъ условіяхъ, какъ напр. при окисленіи маннита (*маннитозъ*—не дѣйствующій на поляризованный лучь), при разложеніи разныхъ глюкозидовъ и проч. Нѣкоторыя изъ нихъ представляютъ, быть можетъ, альдегиды (ср. § 153) и повторяютъ, такимъ образомъ, то явленіе метамеріи между альдегидами и непредѣльными алкоголями, которое имѣетъ мѣсто въ одноатомныхъ веществахъ. Напр.

винильный алкоголь и уксусный альдегидъ	аллильный алкоголь и пропіоновый альдегидъ
C_2H_4O	C_3H_6O.

Декстрозъ и левюлозъ оба распространены въ растеніяхъ, во всѣхъ сладкихъ плодахъ, и являются здѣсь, безъ сомнѣнія, какъ продукты превращенія обыкновеннаго тростниковаго сахара, представляющаго смѣшанный ангидридъ обѣихъ глюкозъ, и дающаго, при соединеніи съ водою, смѣсь ихъ въ равныхъ количествахъ (такъ называемый *превращенный* сахаръ, sucre interverti):

сахарозъ

$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O=C_6H_{12}O_6+C_6H_{12}O_6.$$

Такое превращеніе тростниковаго сахара происходитъ при нагрѣваніи съ кислотами и при другихъ различныхъ условіяхъ. Правая глюкоза образуется также присоединеніемъ воды изъ крахмала и *гликогена* (животнаго крахмала), при дѣйствіи разведенныхъ кислотъ; лѣвая глюкоза, такимъ же образомъ, происходитъ изъ крахмалоподобнаго вещества *инулина*, свойственнаго нѣкоторммъ растеніямъ, а *галактозъ*—изъ молочнаго сахара. Тѣ или другія изъ этихъ глюкозъ получаются также изъ нѣкоторыхъ другихъ сахаристыхъ ангидридо-гидратовъ: *мелезитозъ* (изъ лиственницы) даетъ одну правую глюкозу, а *мелитозъ* (изъ манны растеній рода Eucalyptus)—смѣсь правой глюкозы и особаго сахаристаго вещества—*эйкалина*.

Декстрозъ, хотя въ меньшихъ количествахъ, чѣмъ въ растеніяхъ, встрѣчается во многихъ частяхъ животнаго организма. Онъ найденъ, какъ нормальная составная часть въ крови, хилюсѣ, лимфѣ, въ печени и проч.

Нормальная моча также содержитъ малое количество декстроза, а бо́льшее количество его находится въ мочѣ діабетовой (въ болѣзни Diabetes mellitus—сахарное мочеизнуреніе).

Декстрозъ, левюлозъ и галактозъ не летучи, обладаютъ чисто сладкимъ вкусомъ, легко растворяются въ водѣ, и труднѣе—въ алкоголѣ. Всѣ они легко подвергаются окисленію и могутъ, по этому, въ извѣстныхъ случаяхъ, возстановлять другія вещества. Возстановленіе ими, окиси мѣди въ закись, изъ растворовъ окисныхъ солей, въ присутствіи щелочи, особенно характеристично, и на этомъ основываются способы открытія присутствія глюкозъ и даже ихъ количественное опредѣленіе (пробы Trommer'a, Fehling'a, Barreswil'я).—Случая правильнаго замѣщенія водорода кислородомъ, въ глюкозахъ, не извѣстно, но частица ихъ, при окисленіи, обыкновенно подвергается болѣе глубокому измѣненію, или даже распаденію. Продуктами окисленія, смотря по большей или меньшей его энергіи, являются, изъ декстроза и левюлоза, кислоты сахарная, щавелевая или муравейная, а изъ галактоза, также, и кислота слизевая (муциновая), изомерная съ сахарной кислотой.—

Правая и лѣвая глюкозы, подобно манниту и дульциту, способны терять воду при нагрѣваніи, производя при этомъ такъ называемые *глюкозанъ* и *левюлозанъ*. При болѣе сильномъ нагрѣваніи, теряется изъ этихъ веществъ новое количество воды, и происходятъ бурые, не кристаллическіе, растворимые въ водѣ продукты, горькаго вкуса, извѣстные подъ общимъ названіемъ *карамеля*.—

Дѣйствіемъ кислотъ получены изъ декстроза (такъ какъ эта реакція сопровождается потерею воды изъ его частицы) сложные эфиры глюкозана.

При дѣйствіи щелочей, водородъ водяныхъ остатковъ въ глюкозахъ можетъ замѣщаться металлами, а при продолжительномъ дѣйствіи значительнаго количества щелочи происходятъ измѣненія болѣе глубокія; изъ декстроза получается, такимъ образомъ, особая сложная мало извѣстная кислота *глюциновая*. Съ нѣкоторыми солями, глюкозы могутъ соединяться; извѣстно, напр., соединеніе декстроза съ хлористымъ натріемъ. Эти соединенія мо-

гутъ быть уподоблены соединеніямъ разныхъ веществъ съ кристаллизаціонною водою.—

Редуцировать глюкозы іодистоводородною кислотою, до сихъ поръ, не удавалось.—

155. Особенно характеристична для глюкозъ способность ихъ растворовъ переходить въ броженіе т. е. претерпѣвать, подъ вліяніемъ жизненнаго процесса низшихъ организмовъ (фермента), болѣе или менѣе сложныя разложенія—различныя, смотря по натурѣ фермента, зависящей, въ свою очередь, отъ тѣхъ условій, подъ которыми броженіе происходитъ. Бродятъ, правда, и нѣкоторыя другія сахаристыя (ангидридо-гидратныя) вещества, напр. тростниковый сахаръ, но тамъ броженіе развивается менѣе легко, и распаденію на продукты броженія, предшествуетъ, по видимому, превращеніе въ глюкозы.— Понятно, что для броженія нужны условія, при которыхъ возможна жизнь организмовъ т. е. средняя температура и присутствіе веществъ, необходимыхъ для питанія—фосфорнокислыхъ и азотистыхъ соединеній. Доступъ кислорода, напротивъ, не только здѣсь не необходимъ, но можетъ быть даже вреденъ: нѣкоторые изъ ферментовъ погибаютъ отъ его дѣйствія, другіе же, правда, развиваются въ прикосновеніи съ кислородомъ сильнѣе, но въ то же время ихъ измѣняющее дѣйствіе на сахаристое вещество ослабѣваетъ (Pasteur). Въ отсутствіи свободнаго кислорода, ферменты отнимаютъ, быть можетъ, кислородъ сахаристаго вещества и условливаютъ, такимъ образомъ, распаденіе; въ самомъ дѣлѣ, броженія нерѣдко сопровождаются превращеніями возстановительными—такими, при которыхъ являются тѣла менѣе богатыя кислородомъ, или содержащія водорода болѣе, чѣмъ тѣ вещества, которыя подверглись броженію. Если условія для развитія фермента вполнѣ благопріятны, то броженіе совершается быстро, и когда все сахаристое вещество разложилось, то процессъ останавливается, но въ жидкости находится свѣже-образовавшійся ферментъ. Таково явленіе въ сахаристыхъ растительныхъ сокахъ, или въ растворѣ сахаристаго вещества, къ которому нарочно прибавлены фосфорнокислыя и азотистыя соединенія. Если, напротивъ, питательныхъ веществъ не достаетъ, а къ жидкости

Броженіе.

былъ прибавленъ ферментъ, то свѣжаго фермента не развивается, и броженіе происходитъ только до тѣхъ поръ, покамѣстъ еще не потухъ органическій процессъ въ прибавленномъ ферментѣ. Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ условія для броженія благопріятны, но фермента искусственно не было внесено въ жидкость, онъ тѣмъ не менѣе происходитъ изъ зародышей, поступающихъ изъ воздуха (Pasteur), и въ этомъ только смыслѣ нужно прикосновеніе воздуха, чтобы броженіе здѣсь началось. Поэтому же броженія не бываетъ, если жидкость, способная бродить, была подвергнута температурѣ 100°, обыкновенно достаточной для умерщвленія зародышей, и тотчасъ потомъ защищена отъ доступа воздуха.—

Главнѣйшіе виды броженія, различные по ферменту и продуктамъ суть: *спиртовое, молочное, бутириновое* и *слизистое* броженія. Къ нимъ примыкаетъ *уксусное* броженіе.

Ферментъ *спиртоваго* броженія обыкновенно называется *дрождями* и представляетъ низшія растенія (пивныя дрожди несутъ названіе Cryptococcus cerevisiae или Torula cerevisiae). Нѣкоторые считаютъ ихъ, какъ и другіе растительные ферменты, не самостоятельнымъ растеніемъ, а спорами болѣе сложныхъ формъ, представляющихъ, въ полномъ развитіи—въ періодѣ фруктификаціи—разныя породы низшихъ грибовъ или плесени, напр. тѣ, которыя извѣстны подъ именемъ Oidium, Penicillium glaucum и проч. (Joly и Musset, H. Hoffmann). Это полное развитіе, если вѣрны сдѣланныя наблюденія, происходитъ, когда клѣткамъ фермента удается остаться на поверхности жидкости.—Развитіе спиртоваго фермента удобно происходитъ въ слабо-кислыхъ средахъ. Главными продуктами являются здѣсь эфильный алкоголь и угольная кислота, но вмѣстѣ съ ними всегда происходитъ еще немного глицерина и кислоты янтарной (Pasteur). При броженіи нѣкоторыхъ сахаристыхъ жидкостей, не представляющихъ раствора чистой глюкозы, образуются еще высшіе одноатомные (нормальные или, по крайней мѣрѣ, первичные) алкоголи, пропильный, бутильный (при броженіи свекловичнаго сока),

амильный (при приготовленіи вина изъ картофеля) и гексильный.

Молочное броженіе зависитъ отъ особаго, также растительнаго фермента, развивающагося хорошо только въ нейтральныхъ жидкостяхъ. Въ самомъ дѣлѣ, какъ скоро жидкость сдѣлалась кисла, то это броженіе останавливается и начинаетъ снова, если кислоту насытить; отсюда—необходимость прибавки мѣла или углекислаго цинка къ сахаристымъ жидкостямъ, назначеннымъ для молочнаго броженія. Главнымъ продуктомъ молочнаго броженія является молочная кислота.

Бутириновое броженіе можетъ составлять вторую фазу превращенія глюкозы, вслѣдъ за молочнымъ броженіемъ. Оно обыкновенно начинается въ жидкости, въ которой окончилось молочное броженіе. Ферментомъ являются здѣсь, такъ называемые, *вибріоны* (Vibrio)—низшіе организмы, одаренные способностью двигаться, и считаемые одними за животныхъ, другими за растенія. Продуктами бутириноваго броженія, кромѣ бутириновой кислоты, бываютъ углекислота и водородъ. Отдѣленіе послѣдняго здѣсь особенно характеристично.

Слизевое броженіе происходитъ дѣйствіемъ особаго растительнаго фермента и, преимущественно, въ сахаристыхъ жидкостяхъ, содержащихъ бѣлковыя вещества. Главные продукты этаго броженія—углекислота, маннитъ (см. § 153) и камедистое вещество, дѣлающее жидкость слизистой, способной тянуться въ нити.—

Уксусное броженіе представляетъ собственно процессъ окисленія эфильнаго алкоголя въ уксусную кислоту, но—окисленія, совершающагося при помощи низшихъ растительныхъ организмовъ (Mycoderma aceti), которые играютъ эту роль, находясь не въ жидкости, а на ея поверхности. Они переносятъ, такимъ образомъ, на алкоголь кислородъ воздуха. Эта роль низшихъ растеній въ ацетификаціи объясняетъ почему окисленіе алкогольной жидкости совершается лучше, если она содержитъ азотистыя вещества и фосфорнокислыя соединенія: тѣ и другія необходимы для питанія растенія, а окисленіе условливается именно этимъ послѣднимъ. Надобно замѣтить, что полное тожество даже и такихъ ферментовъ,

которые даютъ одинаковые продукты, но развиваютс въ сахаристыхъ жидкостяхъ различнаго происхождені подлежитъ сомнѣнію. Въ самомъ дѣлѣ, ферментъ спир товаго броженія, происходящаго въ виноградномъ сок и пивныя дрожди едва ли тожественны. (Pasteur). Не вс глюкозы подвергаются броженію съ одинаковой легкость напр. декстрозъ бродитъ легче левюлоза, и если броже нію подвергается смѣсь обоихъ (превращенный сахаръ то въ извѣстный моментъ въ жидкости находится один левюлозъ потому, что декстрозъ уничтоженъ броженіем Возможность броженія въ жидкостяхъ, не заключавших сначала сахаристыхъ веществъ, а содержавшихъ крах малистыя вещества, основывается на переходѣ ихъ в глюкозы. Такъ, напр. въ мучномъ заторѣ, при виноку реніи, крахмалъ, дѣйствіемъ особаго вещества—так называемаго *діастаза*, заключающагося въ прибавляемом солодѣ—даетъ глюкозу, которая потомъ, дрождями, пе реводится въ броженіе.—

'руппа 2-я. МЕРКАПТАНЫ ИЛИ СУЛЬФГИДРАТЫ (*) УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Общая характеристика меркаптановъ, способы ихъ полученія и наружныя свойства.

156. *Меркаптаны* или *тіо-алкоголи* представляютъ
налоги алкоголей, въ которыхъ кислородъ болѣе или
енѣе замѣщенъ сѣрой. Точно также какъ содержаніе
одянаго остатка дѣлаетъ алкоголи, по химическому со-
ержанію, до извѣстной степени, аналогами воды—оста-
жъ (HS)', находящійся въ меркаптанахъ, придаетъ имъ
ѣкоторое сходство съ сѣроводородомъ. Въ алкоголяхъ,
, исключеніемъ алкоголей высшей атомности, замѣ-
еніе водорода металлами (образованіе металлическихъ
ікоголятовъ) происходитъ, какъ и въ водѣ, только при
ѣйствіи нѣкоторыхъ (щелочныхъ) металловъ, взятыхъ
ъ свободномъ состояніи, между тѣмъ какъ сѣроводо-
одъ обладаетъ до нѣкоторой степени кислотнымъ ха-
ıктеромъ: водородъ его замѣщается металлами легко,
ри дѣйствіи металлическихъ окисловъ или солей. Точно
ıкже, и при тѣхъ же условіяхъ, замѣщается металлами
водородъ остатка (HS)' въ меркаптанахъ. Происходя-
ія, такимъ образомъ, соединенія, соотвѣтствующія сульф-
дратамъ металловъ $\left.\begin{matrix}H\\M\end{matrix}\right\}S$ и металлическимъ производ-
ымъ алкоголей, часто отличаются характеристичною
ристаллическою наружностью. По аналогіи съ алкого-
ıми, для меркаптановъ можно ожидать и другихъ ха-
ıктеристичныхъ для алкоголей двойныхъ разложеній—
бразованія эфировъ т. е. замѣщенія водорода остатка
IS)' углеводородными, или углеводородокислородными
ıдикалами и замѣщеніе самаго остатка (HS)' галои-
ıми, но эти отношенія меркаптановъ еще не изслѣдо-
ıны.—Сѣра, присутствующая въ меркаптанахъ, вво-

(*) Сульфгидраты—вещества, содержащія сѣроводородный остатокъ
S)', соотвѣтствующій водяному остатку. Тѣла, аналогичныя кисло-
цнымъ соединеніямъ, но заключающія вмѣсто кислорода сѣру, на-
ваются также *тіо-соединеніями*.

дитъ въ нихъ и свою другую характеристическую особенность; содержась въ большинствѣ случаевъ, какъ двуатомный элементъ, она обнаруживаетъ, въ нѣкоторыхъ соединеніяхъ, атомность высшую: въ сѣрнистомъ ангидридѣ, сѣра является четырех-атомною, а въ сѣрномъ ангидридѣ—шести-атомною.—Эту высшую атомность удерживаетъ сѣра и въ меркаптанахъ; они обладаютъ способностью, при дѣйствіи окисляющихъ реагентовъ соединяться съ кислородомъ, при чемъ, на каждый пай сѣры, присоединяется три пая кислорода, и происходятъ кислыя вещества, принадлежащія къ числу такъ называемыхъ *сульфо-производныхъ* (ср. § 78).—

Всѣ вообще предѣльные меркаптаны легко получаются двойными разложеніями, при дѣйствіи галоидныхъ производныхъ на сульфгидратъ калія $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$. При этомъ вмѣсто каждаго пая галоида, становится остатокъ (HS); но такъ какъ образовавшійся меркаптанъ обыкновенно дѣйствуетъ далѣе на металлическій сульфгидратъ, образуя свое металлическое производное, то сульфгидратъ калія долженъ быть употребленъ въ избыткѣ. Обозначая вообще чрезъ R группу какого бы-то ни было состава соединенную съ галоидомъ, напр. съ хлоромъ, реакція можетъ быть выражена уравненіемъ:

$$RCl+2\left(\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}S\right)=\left.\begin{matrix}R\\K\end{matrix}\right\}S+KCl+H_2S(*)$$

(*) При употребленіи, вмѣсто сульфгидрата, сѣрнистаго калія K_2 въ количествѣ не менѣе одной частицы на каждый пай галоида, содержащагося въ частицѣ галоиднаго производнаго, вѣроятно, можно получить реакцію:

$$RCl+K_2S=\left.\begin{matrix}R\\K\end{matrix}\right\}S+KCl\ .—$$

При избыткѣ галоиднаго производнаго, происходитъ образованіе тіо-ангидрида (тіо-эфиръ):

$$2RCl+K_2S=\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}S+2KCl,$$

и это заставляетъ предполагать, что, дѣйствуя на металлическое производное меркаптана галоиднымъ производнымъ, можно получа

Одноатомные меркаптаны были получаемы также дѣйствіемъ сульфгидрата калія на кислые эфиры сѣрной кислоты. Напр.

эфилосѣрнокислый калій; эфильный меркаптанъ

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\SO_2\\Ka\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Меркаптаны, вмѣстѣ съ другими углеродистыми соединеніями, содержащими сѣру, дѣйствующую двумя единицами сродства, отличаются характеристичнымъ, непріятнымъ, вонючимъ запахомъ, имѣющимъ нѣсколько-луковый оттѣнокъ и способность легко сообщаться и сохраняться упорно. Они, обыкновенно, жидки и почти не растворимы въ водѣ.—

157. Изъ числа одноатомныхъ предѣльныхъ меркаптановъ изслѣдованы, болѣе или менѣе, меркаптаны *мэфильный* $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}S$, *эфильный* $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$, *амильный* $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}S$, *капроильный* $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}S$ и *цетильный* $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}S$. Первые четыре жидки, а цетильный представляетъ, при обыкновенной температурѣ, твердое кристаллическое вещество. Меркаптаны, вообще, летучѣе соотвѣтствующихъ алкоголей, хотя далеко не настолько, насколько сѣроводородъ летучѣе воды: мэфильный меркаптанъ кипитъ при 21°, эфильный—при 36°, амильный—при 120°.—Цетильный меркаптанъ плавится при 50,5°.—Изъ металлическихъ производныхъ меркаптановъ—*меркаптидовъ*, наиболѣе изслѣдованы эфильные, а изъ нихъ, преимущественно, характеристиченъ ртутный (окисный) меркаптидъ, $\left.\begin{matrix}2C_2H_5\\Hg''\end{matrix}\right\}O_2$, бѣлое кристаллическое вещество, не растворимое въ водѣ, растворимое въ алкоголѣ, плавящееся около 87°. Образованіе его происходитъ легко, и съ значительнымъ

Одноатомные меркаптаны.

тіо-эфиры также, какъ эфиры алкоголей получаются двойнымъ разложеніемъ металлическихъ производныхъ алкоголей съ галоидными производными.

отдѣленіемъ теплоты, при дѣйствіи окиси ртути Hg''O на меркаптанъ.—При окисленіи, одноатомные меркаптаны присоединяютъ 3O; такимъ образомъ, кислота, получаемая изъ эфильнаго меркаптана, имѣетъ эмпирическую формулу $C_2H_6SO_3$. Замѣчательно, что дѣйствіемъ на хлорангидридъ этой кислоты $C_2H_5SO_2Cl$ выдѣляющагося водорода, можетъ быть полученъ опять эфил-меркаптанъ:

$$C_2H_5SO_2Cl + 6H = C_2H_6S + 2H_2O + HCl.$$

Вліяніемъ того же реагента, можетъ онъ еще происходить, подобно нѣкоторымъ непредѣльнымъ меркаптанамъ, изъ двусѣрнистаго эфила:

двусѣрнистый эфилъ

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 + H_2 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S\right)$$

Меркаптаны вторичныхъ и третичныхъ предѣльныхъ алкоголей до сихъ поръ не были получаемы, а изъ числа непредѣльныхъ меркаптановъ извѣстны: меркаптанъ *аллильный* $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}S$ и меркаптаны *фенильный* $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S$, *бензильный* $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S$ (Яворскій), *ксилильный* $\left.\begin{matrix}C_8H_8\\H\end{matrix}\right\}S$ (Yssel de Schepper) и *нафтильный* $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}S$. Аллильный меркаптанъ, по виду, запаху и другимъ свойствамъ, сходенъ съ предѣльными; онъ получается, подобно имъ, дѣйствіемъ іодистаго аллила на сульфгидратъ калія,—также какъ они, легко даетъ ртутный меркаптидъ, легко окисляется азотною кислотою въ особую кислоту, кипитъ при 90°. Что касается фенил-меркаптана, то, по всей вѣроятности, и онъ можетъ образоваться двойнымъ разложеніемъ, но до сихъ поръ его приготовляли только возстановленіемъ изъ сульфохлористаго производнаго (хлорангидрида) $C_6H_5SO_2Cl$ (Vogt). Превращеніе это соотвѣтствуетъ тому, которымъ, какъ сейчасъ было упомянуто, можетъ получаться и меркаптанъ эфильный.

Реакція

$$C_6H_5SO_2Cl + 6H = C_6H_6S + 2H_2O + HCl$$

происходитъ удобно при дѣйствіи цинка и слабой сѣр-

ной кислоты.—Подобнымъ же образомъ, можетъ получаться фенилмеркаптанъ и изъ двусѣрнистаго фенила $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right|S_2$, въ который онъ обратно переходитъ при слабомъ окисленіи, даже—при дѣйствіи кислорода воздуха на растворъ его въ алкоголѣ, насыщенномъ амміакомъ:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2+H_2=2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S\right)$$

и

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S\right)+O=\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2.$$

Фенилмеркаптанъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую около 165°, обладающую весьма сильнымъ непріятнымъ запахомъ и нѣсколько ѣдкими свойствами. Металлическіе производные фенилмеркаптана получаются легко, а въ особенности энергично, почти со взрывомъ, дѣйствуетъ онъ на сухую окись ртути. Совершенно соотвѣтственно фенильному меркаптану, могутъ быть получены и другіе упомянутые ароматическіе меркаптаны, изъ которыхъ *бензильный* отличается способностью легко кристаллизоваться. Также и *нафтильный* меркаптанъ получается изъ производнаго $C_{10}H_7SO_2Cl$. Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 285°; съ металлическими окислами даетъ меркаптиды, а окисленіемъ превращается въ кристаллическій двусѣрнистый нафтилъ $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}S_2$ (Schertel).

Многоатомные меркаптаны.

158. Про описанные меркаптаны—сульфгидраты одноатомныхъ углеродисто-водородныхъ радикаловъ, можно по справедливости сказать, что они относятся къ алкоголямъ также, какъ сѣроводородъ къ водѣ, но если углеродистоводородный радикалъ многоатоменъ, то, кромѣ случая соединенія его, до полнаго насыщенія, съ сѣроводородными остатками, является еще возможность соединенія, частію съ остатками водяными, частію съ остатками сѣроводородными. Такъ, для двуатомнаго радикала R'' могутъ быть два случая:

$$\overset{1.}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\R''\end{matrix}\right\}O\\\left.H\right\}S\end{matrix}}\quad\text{и}\quad\overset{2.}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\R''\end{matrix}\right\}S\\\left.H\right\}S\end{matrix}}=\left.\begin{matrix}R\\H_2\end{matrix}\right\}S_2,$$

а для трехатомнаго радикала R'''—3 случая:

$$1.\ \left.\begin{matrix}H_2\\R'''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}\quad,\quad 2.\ \left.\begin{matrix}H\\R'''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\quad и\quad 3.\ \left.\begin{matrix}R'''\\H_3\end{matrix}\right\}S_3$$

Тіосоединенія, заключающія, кромѣ сѣроводородныхъ, еще водяные остатки, встанутъ между алкоголями и тѣми тіо-алкоголями, въ которыхъ кислорода болѣе нѣтъ: онѣ будутъ, съ одной стороны, аналогами воды, съ другой—аналогами сѣроводорода.—Очевидно, что постепенность перехода отъ алкоголя къ полному меркаптану, будетъ явленіе, условливаемое самой многоатомной натурой радикала и подобное постепенному переходу многоатомныхъ алкоголей, чрезъ хлорангидриды еще заключающіе водяной остатокъ, къ хлорангидридамъ полнымъ, представляющимъ галоидное соединеніе углеводородныхъ радикаловъ и т. п. (см. § § 142 и 148).—

Такъ какъ легкая замѣщаемость металлами принадлежитъ въ меркаптанахъ водороду, соединенному съ сѣрою (водороду остатка HS), то понятно, что въ многоатомныхъ меркаптанахъ болѣе или менѣе полныхъ, число легко замѣщаемыхъ металломъ паевъ водорода, соотвѣтствуетъ числу паевъ сѣры. Съ другой стороны ясно, что числомъ паевъ сѣры необходимо должно условливаться и количество паевъ кислорода (3 пая кислорода на 1 пай сѣры), которые могутъ присоединяться къ меркаптану при окисленіи. Въ самомъ дѣлѣ, въ меркаптанѣ $\left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\S\end{matrix}$, одинъ пай водорода будетъ легко замѣщаться металломъ, а при окисленіи, такой меркаптанъ даетъ тѣло:

$$R''H_2SO_4 = \left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\S\end{matrix} + O_3 \quad .$$

Въ меркаптанѣ $\left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$, оба пая водорода окажутъ

склонность къ металлическому замѣщенію, при окисленіи же, получится изъ него тѣло:

$$R''H_2S_2O_6 = \left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\}S_2 + 2O_3.$$

Изъ числа многоатомныхъ меркаптановъ изслѣдованы только меркаптаны эфиленные, соотвѣтствующіе эфилгликолу, и меркаптаны глицерильные, соотвѣтствующіе пропилглицерину. Всѣ они получаются двойными разложеніями соотвѣтствующихъ хлорангидридовъ съ избыткомъ сульфгидрата калія въ алкогольномъ растворѣ:

1-й хлорангидридъ эфил-гликола — 1-й тіо-гликолъ

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''Cl\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = C_2H_4\begin{matrix}\left.H\right\}S\\ \left.H\right\}O\end{matrix} + KCl$$

хлористый эфиленъ 2-й ангидридъ эфил-гликола — 2-й тіо-гликолъ

$$C_2H_4Cl_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}S_2 + 2KCl$$

Точно также:

1-й хлорангидридъ пропилглицерина — 1-й тіо-глицеринъ

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)'''Cl\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = C_3H_5\begin{matrix}\left.H\right\}S\\ \left.H_2\right\}O_2\end{matrix} + KCl$$

2-й хлорангидридъ пропилглицерина — 2-й тіо-глицеринъ

$$\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''Cl_2\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\right) = C_3H_5\begin{matrix}\left.H_2\right\}S_2\\ \left.H\right\}O\end{matrix} + 2KCl$$

3-й хлорангидридъ пропилглицерина — 3-й (полный) тіо-глицеринъ

$$C_3H_5Cl_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\right) = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}S_3 + 3KCl.$$

Всѣ эти многоатомные, полные и неполные, тіо-алкоголи представляютъ жидкости, одаренныя непріятнымъ запахомъ. Они даютъ металлическіе производные, со-

гласно общему правилу, выраженному выше. Что касается до окисленія ихъ, то 1-й и 2-й тіо-гликолы присоединяютъ, какъ сказано, первый—3, а второй 6 паевъ кислорода; 1-й тіоглицеринъ также соединяется съ 3 паями кислорода, а 2-й и 3-й тіоглицерины, вмѣстѣ съ окисленіемъ, претерпѣваютъ потерю воды или сѣроводорода такъ, что получаются не самыя сульфо-кислоты, которыя предсказываетъ теорія, а ихъ не полные, болѣе или менѣе сложные, ангидриды, въ частицѣ которыхъ находятся связанными, посредствомъ кислорода, болѣе одного пая группы C_3H_6.—

Группа 3-я. ГАЛОИДНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ И НИТРО-ПРОИЗВОДНЫЯ АЛКОГОЛЕЙ.

Галоидныя производныя алкоголей вообще.

159. Дѣйствіе хлора и брома (*) на алкоголи изслѣдовано довольно мало и—только на алкоголи одноатомные. Вообще замѣчено, что первичные алкоголи не даютъ при этомъ прямыхъ продуктовъ замѣщенія. Обладая способностью легко терять водородъ и превращаться въ альдегиды, они прежде всего претерпѣваютъ это превращеніе такъ, что при дальнѣйшемъ дѣйствіи, напр. хлора, получается охлоренный альдегидъ. Въ то же время, реакція усложняется здѣсь, съ одной стороны, тѣмъ, что хлороводородная кислота, вліяя на алкоголь, производитъ хлорангидридъ алкоголя, и, съ другой стороны, образующаяся, при этой послѣдней реакціи, вода отдаетъ свой водородъ хлору, а кислородомъ содѣйствуетъ окисленію алкоголя. Простѣйшій изъ предѣльныхъ алкоголей—мэфильный, не дающій альдегида, тѣмъ не менѣе претерпѣваетъ, при охлореніи и обромленіи, особое еще не разъясненное превращеніе, результатомъ котораго являются вещества, заключающія болѣе одного пая угля въ частицѣ.—

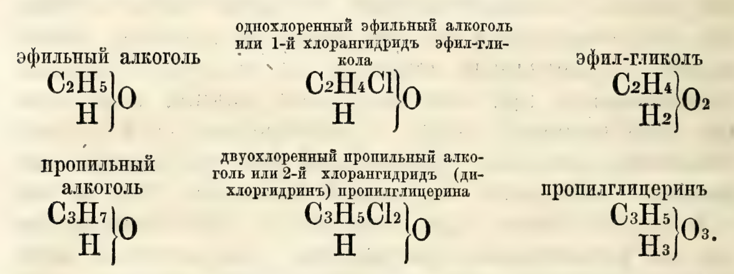
Вторичные алкоголи, какъ тѣла также способныя къ потерѣ водорода и переходу въ кетоны, вѣроятно, будутъ давать, при дѣйствіи хлора, продукты охлоренія кетоновъ. Что же касается до третичныхъ алкоголей, то можно предполагать, что они способны охлоряться и обромляться. Въ самомъ дѣлѣ, здѣсь всѣ паи водорода въ радикалѣ соединены съ углемъ, не имѣющимъ прямой связи съ водянымъ остаткомъ, и должны при-

---

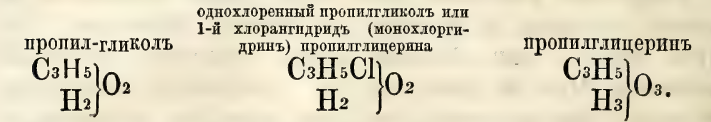
(*) Іодъ, дѣйствуя на органическія вещества, не способенъ замѣщать въ нихъ водородъ. Такое замѣщеніе должно было бы сопровождаться выдѣленіемъ HJ, а извѣстно, что напротивъ, при дѣйствіи HJ на іодопроизводное, іодъ элиминируется въ свободномъ видѣ, и замѣщается водородомъ (ср. § 119).

ближаться, по своему химическому характеру, къ водороду углеводородовъ, а въ этихъ послѣднихъ замѣщенiе водорода галоидами легко удается. Если бы фенолы оказались дѣйствительно алкоголями третичными (ср. § 140), то соображенiе это подтверждалось бы и фактами: водородъ феноловъ легко подвергается замѣщенiю хлоромъ и бромомъ.—

Если прямое замѣщенiе водорода галоидами въ тѣхъ или другихъ алкоголяхъ и не удается, то, тѣмъ не менѣе, могутъ быть получены тѣла, которыя относятся къ этимъ алкоголямъ—и при томъ не только къ одноатомнымъ, но и къ алкоголямъ большей атомности—какъ галоидныя производныя: это—не полные галоидангидриды алкоголей атомности болѣе высокой. Взглядъ на формулы легко уяснитъ эти отношенiя:



Подобнымъ же образомъ будетъ существовать и слѣдующее отношенiе:



Что такiя отношенiя существуютъ не только въ формулахъ, но и на дѣлѣ—это доказывается возможностью полученiя изъ этихъ неполныхъ галоидангидридовъ, какъ тѣхъ алкоголей, которыхъ галоидангидридами они являются, такъ и тѣхъ, къ которымъ они относятся, какъ продукты охлоренiя: дѣйствiемъ выдѣляющагося водорода изъ хлоргидрина эфилгликола получается, напр., эфильный алкоголь, а изъ монохлоргидрина глицериннаго—пропилгликолъ.—

160. Изъ числа галоидныхъ производныхъ предѣльныхъ алкоголей изслѣдованы только не многія, и болѣе другихъ извѣстны тѣ именно, которыхъ формулы приведены выше. Всѣ онѣ, вообще, получены чрезъ замѣщеніе въ алкоголяхъ высшей атомности водянаго остатка галоидомъ. Краткое описаніе этихъ главнѣйшихъ производныхъ можетъ достаточно указать на ихъ полученіе, свойства и отношенія.

Галоидныя производныя предѣльныхъ алкоголей.

Хлоргидринъ эфил-гликола, или *однохлоренный эфильный алкоголь* приготовляется нагрѣваніемъ гликола съ соляной кислотой (Wurtz):

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2+HCl=\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O+H_2O,$$

или соединеніемъ эфилена (ср. § 109) съ кислотой хлорноватистой (Carius):

$$C_2H_4+\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O,$$

или, наконецъ, дѣйствіемъ полухлористой сѣры на гликолъ (Carius):

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)+2S_2Cl_2=2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O\right)+2HCl+SO_2+3S.$$

Вещество это представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 128° и способную смѣшиваться съ водою. При дѣйствіи сухаго ѣдкаго кали, оно даетъ окись эфилена C_2H_4O (см. § 145), и съ различными веществами можетъ вступать въ двойныя разложенія, вымѣнивая свой хлоръ на различныя одноатомныя группы.—По полученію и по свойствамъ, примыкаютъ къ хлоргидрину гликола и высшіе его гомологи.—

Хлоргидрины (не полные хлорангидриды) пропилглицерина представляютъ другой, довольно хорошо извѣстный, относящійся сюда примѣръ. *Монохлоргидринъ* глицерина или *однохлоренный пропил-гликолъ* получается дѣйствіемъ соляной кислоты на глицеринъ, при нагрѣваніи. Онъ представляетъ жидкость, растворимую въ водѣ, въ винномъ алкоголѣ и въ эфирѣ (эфильномъ), кипящую при 228°.—*Дихлоргидринъ* глицерина или *двухлоренный*

пропильный алкоголь приготовляется, кромѣ дѣйствія соляной кислоты на глицеринъ, еще обработкой глицерина пятихлористымъ фосфоромъ или хлористою сѣрою. Онъ можетъ быть полученъ также присоединеніемъ соляной кислоты къ ангидриду монохлоргидрина—къ такъ называемому *эпихлоргидрину* $C_3H_5OCl\left(=\begin{matrix}C_3H_5Cl\\H_2\end{matrix}\right\}O_2-H_2O\Big)$.

Подобнымъ же образомъ могутъ происходить охлоренныя производныя, дѣйствіемъ соляной кислоты на алкоголи болѣе высокой атомности—на маннитъ и проч. (Berthelot). При этомъ, однакоже, происходитъ обыкновенно и потеря воды (ср. § 153) такъ, что получаются хлоргидрины алкогольныхъ ангидридовъ, соотвѣтствующіе только что упомянутому эпихлоргидрину глицерина.—

Галоидныя производныя непредѣльныхъ алкоголей.

Изъ числа непредѣльныхъ алкоголей, галоидныя производныя извѣстны, по преимуществу, для феноловъ, изъ которыхъ онѣ получаются прямымъ замѣщеніемъ водорода при дѣйствіи галоида.—Количество паевъ водорода, подвергающагося замѣщенію, можетъ быть здѣсь весьма значительно. Такъ, напр., для фенильнаго фенола извѣстны *двy*—,*трех*— и *пяти-охлоренныя*, *одно*—,*двy*— и *трех-обромленныя* производныя. Нѣкоторыя изъ нихъ, съ меньшимъ содержаніемъ галоида, жидки при обыкновенной температурѣ, а остальныя тверды и способны кристаллизоваться. Присутствіе значительнаго количества галоида условливаетъ довольно рѣзкій кислотный характеръ водорода водянаго остатка—придаетъ ему способность легко вымѣниваться на металлы, при дѣйствіи щелочей. Такимъ образомъ, въ одно—и двугалоидныхъ производныхъ, этотъ характеръ не выражается еще ясно, между тѣмъ какъ трех-охлоренный и трех-обромленный фенолъ представляютъ настоящія кислоты (ср. § 140). Подобнымъ же образомъ относятся къ галоидамъ и другіе фенолы; для тимола извѣстны, напр., кристаллическія *трех*—и *пяти-охлоренныя* производныя.—

Между галоидными производными значительной непредѣльности можно замѣтить также *семи-охлоренный холестеринъ*—твердое вещество, получаемое продолжительнымъ дѣйствіемъ хлора на холестеринъ.

161. Окисляющая способность группы $(NO_2)'$ и легкоокисляемость алкоголей, въ большинствѣ случаевъ, препятствуютъ полученію изъ нихъ настоящихъ нитропроизводныхъ—такихъ, гдѣ группа NO_2 соединена не посредственно, своимъ азотнымъ сродствомъ, съ углемъ радикала. Только изъ феноловъ, легко охлоряющихся и обромляющихся, удобно получаются и настоящія нитропроизводныя, между тѣмъ какъ, такъ называемыя, нитровещества, получаемыя изъ алкоголей, дѣйствіемъ крѣпкой азотной кислоты въ холодѣ, вообще могутъ считаться азотнокислыми сложными эфирами этихъ алкоголей, т. е. веществами, гдѣ группа NO_2 замѣстила не водородъ радикала (водородъ соединенный не посредственно съ углемъ), а водородъ водянаго остатка, или—что все равно—гдѣ она связана съ углемъ алкогольнаго радикала посредственно, помощію кислородныхъ паевъ. Нитропроизводныя алкоголей.

Такія азотнокислыя производныя (сложные эфиры азотной кислоты), также какъ и азотистокислыя производныя (см. § 124), вообще довольно хорошо характеризуются ихъ отношеніемъ къ водороду въ состояніи выдѣленія. Между тѣмъ какъ въ настоящихъ нитропроизводныхъ, группа NO_2 превращается, этимъ дѣятелемъ, въ группу NH_2, азотъ которой остается по прежнему соединеннымъ съ углемъ—въ производныхъ азотнокислыхъ, группа $(NO_2)'$ замѣщается (подобно группѣ $(NO)'$ въ производныхъ азотистокислыхъ) водородомъ. Такимъ образомъ водяной остатокъ, котораго водородъ былъ замѣщенъ этой группой, возраждается, и снова происходитъ алкоголь, давшій начало азотнокислому производному (ср. § 126).

Къ этимъ послѣднимъ, т. е. къ числу сложныхъ эфировъ (къ группѣ ангидридовъ) должны быть причислены производныя предѣльныхъ алкоголей различной атомности, напр. тѣ, которыя извѣстны подъ именемъ нитроглицерина, нитроманнита и т. п.

Что касается нитропроизводныхъ фенольныхъ, то число замѣщенныхъ паевъ водорода можетъ быть здѣсь довольно различно, и простирается обыкновенно отъ одного до трехъ.—При нитрованіи фенильнаго фенола, первыми продуктами являются два изомерныхъ вещества (ср. § 140)—*нитрофенолъ* и *изонитрофенолъ* (Fritzsche),

далѣе извѣстенъ *двунитрофенолъ*, а болѣе всѣхъ изслѣдованъ *тринитрофенолъ* $\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\H\end{matrix}\right\}O$ (*тринитрокарболовая кислота, пикриновая кислота, пикрино-азотная кислота, угле-азотная кислота, Вельтерова горечь)*. Всѣ эти продукты могутъ быть получены болѣе или менѣе энергичнымъ дѣйствіемъ азотной кислоты на фенолъ, всѣ обладаютъ кислыми свойствами и легко кристаллизуются. Тринитрофенолъ, отличающійся сильно горькимъ вкусомъ, яркожелтымъ цвѣтомъ и значительной красящей способностью, получается нерѣдко, какъ продуктъ обработки азотной кислотой различныхъ азотистыхъ соединеній—индиго, шелка, нѣкоторыхъ смолистыхъ веществъ, напр. роснаго ладона, сабура (Aloë soccotrina), смолы растенія Xanthorrhoea hastilis.—Съ щелочами, тринитрофенолъ окрашивается въ желто-бурый цвѣтъ, производя соли, способныя разлагаться со вспышкой при нагрѣваніи. Возстановляющіе реагенты превращаютъ или нѣкоторыя изъ группъ, или всѣ три группы NO_2, находящіяся въ тринитрофенолѣ, въ амміакальные остатки NH_2.—Первый случай—образованіе такъ называемой *пикраминовой кислоты* $\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)\\H\end{matrix}\right\}O$—имѣетъ мѣсто при дѣйствіи сѣрнистаго аммонія,—второй, сопровождаемый и замѣщеніемъ водянаго остатка водородомъ—при дѣйствіи іодоводородной кислоты (іодистаго фосфора и воды). Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, результатомъ реакціи является *іодистоводородный пикротріаминъ (трех-іодистый пикротріаммоній)* $C_6H_3(H_2N)_3,3HJ$.—

Тринитрованныя производныя, соотвѣтствующія тринитрофенолу, извѣстны также и для феноловъ крессильнаго, флорильнаго и тимильнаго.—Подвергая фенолы охлоряющему или обромляющему и нитрующему дѣйствію, можно получать также смѣшанныя хлоронитрованныя или бромонитрованныя производныя.—

Группа 4-я. КИСЛОТЫ ИЛИ ГИДРАТЫ ОКСИ-УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

162. Многія гидратныя вещества обладаютъ способностью, при дѣйствіи щелочей, вымѣнивать водородъ своихъ водяныхъ остатковъ на металлъ. Способность эта замѣчается и въ нѣкоторыхъ гидратахъ углеводородныхъ радикаловъ (сахаристыхъ веществахъ, фенолахъ), но она въ особенности принадлежитъ тѣламъ, въ составѣ простаго радикала которыхъ присутствуетъ кислородъ, и потому собственно этимъ послѣднимъ, обладающимъ обыкновенно кислымъ вкусомъ, прилагается названіе кислотъ. Общая характеристика кислотъ; ихъ атомность и основность.

Такъ какъ, съ одной стороны, удается получать кислоты синтетически, соединяя углеводородные радикалы съ группою $\left[(CO)''HO\right]'$, съ другой—кислоты, при извѣстныхъ разложеніяхъ (напр. при электролизѣ, ср. §.§. 106, 108 и 110), даютъ углеводородистыя группы, которыя, по составу своему, представляютъ кислоту потерявшую $\left[(CO)''HO\right]'$, то приводится заключить, что кислотный характеръ—способность легко вымѣнивать свой водородъ—принадлежитъ водянымъ остаткамъ, непосредственно соединеннымъ съ окисленнымъ углеродомъ CO. Заключеніе это совершенно согласуется и съ тѣмъ обстоятельствомъ, что когда число водяныхъ остатковъ, содержащихся въ кислотѣ, превышаетъ число паевъ кислорода, находящихся въ ея простомъ радикалѣ, то кислотнымъ характеромъ являются одаренными не всѣ водяные остатки, а опредѣленное число ихъ, равное числу паевъ радикальнаго кислорода (ср. § 142). Остальные водяные остатки удерживаютъ тогда характеръ алкогольный—тотъ, который свойственъ имъ, когда они соединены съ углеводородными группами (съ *гидрогенизированнымъ* углемъ), какъ это бываетъ въ алкоголяхъ.—

Само собою разумѣется, что могутъ встрѣчаться и такіе случаи, гдѣ число паевъ радикальнаго кислорода

превышаетъ число водяныхъ остатковъ, соединенныхъ съ кислородомъ, или—такіе, гдѣ водяной остатокъ, не смотря на присутствіе кислорода въ радикалѣ, имѣетъ характеръ алкогольный, потому что не связанъ прямо съ окисленнымъ паемъ угля. Вещества подобнаго химическаго строенія, въ которыхъ кислородъ не весь прямо вліяетъ на химическій характеръ водяныхъ остатковъ, или не вліяетъ на него вовсе, приближаются къ ангидридамъ—тѣламъ, гдѣ есть кислородъ, но нѣтъ водяныхъ остатковъ, и должны быть причислены къ группѣ *ангидридо-гидратовъ*.—

Такимъ образомъ, къ группѣ гидратовъ углеводородокислородныхъ радикаловъ или къ кислотамъ, причислятся вещества, въ которыхъ число паевъ кислорода въ радикалѣ не превышаетъ числа водяныхъ остатковъ, а равняется ему или менѣе его, и въ которыхъ есть водяные остатки, одаренные кислотнымъ характеромъ (соединенные съ окисленнымъ углемъ).—

163. Для обозначенія, вообще, числа водяныхъ остатковъ, присутствующихъ въ кислотахъ, употребляется тоже слово, какъ и для алкоголей—*атомность*, между тѣмъ какъ количество водяныхъ остатковъ, обладающихъ кислотнымъ характеромъ, называютъ *основностью* кислоты; а такъ какъ общее число водяныхъ остатковъ можетъ превышать число водяныхъ остатковъ кислотныхъ, то приходится дѣлать различіе между кислотами по ихъ атомности и ихъ основности. Оба термина, очевидно, будутъ равнозначащи для кислотъ съ однимъ водянымъ остаткомъ (моногидратовъ): онѣ всегда будутъ *одноатомны* и *одноосновны*, между тѣмъ какъ двуатомныя кислоты могутъ быть *одноосновны* или *двух-основны*, трехатомныя—*одно*—, *двух*—и *трех-основны* и т. д.

То, что сказано было (см. § 127) объ алкоголяхъ, относительно аналогіи реакцій ихъ съ реакціями воды, прилагается къ кислотамъ, какъ и вообще ко всѣмъ гидратнымъ веществамъ, но радикальный кислородъ даетъ здѣсь водороду кислотныхъ водяныхъ остатковъ, а также и паямъ галоидовъ, когда эти являются соединенными съ окисленнымъ углемъ (въ галоидангидридахъ кислотъ), особую подвижность—способность замѣщаться.—

Эта способность выражается у кислотъ въ образованіи солей и сложныхъ эфировъ—въ замѣщеніи, какъ сказано выше, воднаго водорода металлами и алкогольными радикалами, а у кислотныхъ галоидангидридовъ (см галоидныя производныя альдегидовъ)—въ ихъ разлагаемости водою, причемъ галоидъ замѣщается водянымъ остаткомъ и получается снова та кислота, которой принадлежалъ радикалъ, бывшій въ соединеніи съ галоидомъ. Понятно, что количество паевъ, учавствующихъ въ этихъ, характеристичныхъ для кислотъ, реакціяхъ замѣщенія, указываетъ основность кислоты, а количество паевъ, учавствующихъ въ такихъ замѣщеніяхъ, которыя имѣютъ мѣсто не только для кислотъ, но и для алкоголей, опредѣляетъ ея атомность.

Такимъ образомъ, напр. въ кислотѣ гликоловой $C_2H_4O_3$, при дѣйствіи щелочей, замѣщается металломъ одинъ пай водорода, а при дѣйствіи пятихлористаго фосфора—реагента, который съ алкоголями даетъ замѣщеніе воднаго остатка хлоромъ—изъ нея происходитъ хлорангидридъ $C_2H_2OCl_2$. Этотъ послѣдній, при дѣйствіи воды, вымѣниваетъ на водяной остатокъ, не оба, а только одинъ пай хлора, и превращается въ кислоту $\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O$.— Руководясь этими данными, не трудно признать гликоловую кислоту за двуатомную одноосновную, и, принимая въ соображеніе сказанное о связи кислотнаго водянаго остатка съ окисленнымъ углемъ, дать ей раціональную формулу:

$$\begin{matrix} & H\\ \left\{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right. & \\ & H\end{matrix}\ O_2 ,$$

подтверждаемую, съ другой стороны, способомъ ея образованія и другими химическими отношеніями.

164. Каждая кислота заключаетъ, смотря по своей основности, одну или нѣсколько группъ (CO,HO)', а если атомность кислоты превышаетъ ея основность, то въ ней находятся еще водяные остатки, прямо соединенные съ гидрогенизированными паями углерода. Но химическое Изомерія кислотъ вообще.

строеніе группы (СО,НО), также какъ и водянаго остатка, если не принимать различіе единицъ сродства (см. § 47), очевидно должно быть всегда одно и тоже. Ясно поэтому, что первою причиною изомеріи *всѣхъ* кислотъ вообще будетъ различіе химическаго строенія тѣхъ углеводородныхъ группъ, которыя, въ соединеніи съ группами (СО,НО)', водяными остатками и проч. образуютъ частицу кислоты. При тожествѣ означенныхъ углеводородныхъ группъ, изомерія является однако также возможной, если углеводородная группа многоатомна, если свободное сродство ея принадлежитъ не одному и тому же, а различнымъ паямъ углерода, если паи водорода въ ней не одинаково (не симметрично) распредѣлены относительно паевъ угля и если, сверхъ того, паи или группы, соединенныя съ нею въ частицѣ кислоты, не тожественны между собою. Когда, напр, углеводородная группа C_3H_6 имѣетъ строеніе $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ (симметричное), то все равно, будутъ ли соединены двѣ различныя группы A' и B' съ тѣмъ, или другимъ изъ ея углеродныхъ паевъ, но если C_3H_6 обладаетъ строеніемъ $\begin{cases} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{cases}$ (не симметричнымъ), то для нея мыслимы два случая соединенія (ср. §§ 178 и 120):

$$\begin{cases} CH_3 \\ CHA \\ CH_2B \end{cases} \text{ и } \begin{cases} CH_3 \\ CHB \\ CH_2A \end{cases} .$$

Надобно замѣтить впрочемъ, что возможность существованія случаевъ такой изомеріи подверждается, покамѣстъ, фактами только для непредѣльныхъ (ароматическихъ, см. § 182) кислотъ, и можетъ быть оставлена въ сторонѣ, при описаніи кислотъ предѣльныхъ (*).

(*) Для кислотъ, содержащихъ болѣе одного пая кислорода въ радикалѣ, мыслимо еще различіе химическаго строенія, заключающееся въ различномъ способѣ соединенія кислорода съ паями угля, ко-

Что же касается до непредѣльныхъ кислотъ, то для нихъ мыслимъ еще родъ изомеріи, условливаемой тѣмъ только, что, въ одномъ случаѣ, свободными остаются единицы сродства, принадлежащія однимъ—а въ другомъ случаѣ,—принадлежащія другимъ паямъ одной и той же углеводородной группы. Понятно, что такая изомерія теоретически-возможна и тогда, когда расположеніе паевъ водорода, въ углеводородной группѣ, относительно паевъ угля, симметрично (ср. § 114). Впрочемъ, еще нѣтъ фактовъ, говорящихъ въ пользу дѣйствительнаго существованія такихъ случаевъ изомеріи.

а) Одноатомныя (и одноосновныя) кислоты или моногидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

165. Общая раціональная формула всѣхъ этихъ кислотъ, за исключеніемъ простѣйшей, содержащей одинъ пай угля, будетъ: Изомерія одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ. Ея отношеніе къ изомеріи алкоголей.

$$\left\{\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O. \end{matrix}\right.$$

Формула эта вытекаетъ изъ синтетическихъ способовъ образованія, и указываетъ на содержаніе въ описываемыхъ кислотахъ радикаловъ $(C_nH_{2n+1})'$ одноатомныхъ предѣльныхъ алкоголей. Она позволяетъ заключить, что число случаевъ изомеріи, которое можно ожидать для каждой кислоты, равняется числу изомеровъ *первичнаго* одноатомнаго предѣльнаго алкоголя, содержащаго тоже количество угля, и общему числу изомеровъ одноатом-

---

торые также соединены между собою, напр.:

$$\text{щавелевая кислота } C_2H_2O_4 = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ CO \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. \quad \text{или} \quad = \left\{\begin{matrix} H\}O \\ \left.\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\right\} O_2 \\ H\}O \end{matrix}\right. ,$$

но такое предположеніе было бы преждевременнымъ, потому что нѣтъ еще фактовъ, оправдывающихъ его.

наго предѣльнаго алкоголя, заключающаго угля однимъ паемъ меньше, чѣмъ кислота (ср. § 131). Такъ какъ радикалы первыхъ двухъ предѣльныхъ алкоголей $(CH_3)'$ и $(C_2H_5)'$ не имѣютъ изомеровъ, то изомерія кислотъ этаго ряда, очевидно, должна начинаться только съ четвертаго члена (содержащаго 4 пая угля въ частицѣ)—съ кислоты бутириновой:

$$C_4H_8O_2 = \left\{\begin{matrix} C_3H_7 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. ,$$

въ которой группа C_3H_7 можетъ представлять или пропилъ или псейдопропилъ (двумэфилированный мэфилъ).—Принимая во вниманіе общее раздѣленіе одноатомныхъ алкоголей на нормальные и псейдоалкоголи, можно называть *нормальными* кислотами тѣ, въ которыхъ присутствуютъ радикалы нормальныхъ алкоголей и *псейдокислотами* или, лучше, *изокислотами* тѣ, которыя содержатъ радикалы псейдоалкогольные. Что касается до простѣйшей кислоты муравейной $CH_2O_2 = \left.\begin{matrix} CHO \\ H \end{matrix}\right\} O$, то въ ней, вмѣсто углеводороднаго радикала, стоитъ пай водорода и нѣтъ паевъ угля, соединенныхъ между собою. Водяной остатокъ связанъ здѣсь не съ группой CO, а съ $(CHO)'$—обстоятельство, которое необходимо имѣть въ виду, чтобы судить о степени дѣйствительной аналогіи муравейной кислоты съ другими членами гомологичнаго ряда одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ. Всѣ высшіе гомологи муравейной кислоты могутъ быть разсматриваемы, какъ продукты замѣщенія въ ней водороднаго пая различными радикалами (C_nH_{2n+1})—подобно тому, какъ всѣ предѣльные одноатомные алкоголи можно считать, какъ это указано еще Gerhardt'омъ, продуктами замѣщенія водорода въ мэфилѣ радикалами, ему гомологичными. Съ этой точки зрѣнія, кислота *уксусная* $C_2H_4O_2 = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ можетъ назваться *мэфилированной* муравейной кислотой,

кислота *пропіоновая* $C_3H_6O_2=\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ C\ O\\ H\end{matrix}\right.\!\!\left.\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right\}O$ —*эфилированной* муравейной—, *нормальная бутириновая*—*пропилилированной*—, а *изобутириновая* —*псейдопропилрованной* муравейной кислотой и т. д.

166. Представляя вообще одну изъ наиболѣе изученныхъ группъ углеродистыхъ соединеній, одноатомныя предѣльныя кислоты пріобрѣтаютъ особенный интересъ тѣмъ, что для нихъ извѣстно довольно много случаевъ *чистаго* синтетическаго образованія—чистаго въ томъ смыслѣ, что здѣсь можно слѣдить за соединеніемъ углерода одной группы съ углеродомъ другой—за усложненіемъ, результатомъ котораго является частица, гдѣ всѣ паи углерода, принадлежавшіе частицамъ, участвовавшимъ въ реакціи, являются непосредственно связанными между собою. Такіе случаи образованія кислотъ позволяютъ, если не съ достовѣрностью, то съ большой вѣроятностью, дѣлать заключеніе о ихъ химическомъ строеніи, и выводы эти пріобрѣтаютъ еще большее значеніе тѣмъ, что подкрѣпляются нѣкоторыми изъ разложеній, свойственныхъ этимъ кислотамъ. Аналогія и связь по превращеніямъ, существующія между кислотами одноатомными предѣльными и множествомъ другихъ веществъ, дѣлаютъ, далѣе, возможными заключенія и о химическомъ строеніи послѣднихъ. Общіе способы образованія одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ.

Простѣйшая изъ предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ— муравейная CH_2O_2—получается, въ видѣ калійной соли, чрезъ соединеніе ѣдкаго кали съ окисью углерода:

$$CO+\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}CHO\\ K\end{matrix}\right\}O.$$

Такое соединеніе имѣетъ мѣсто при продолжительномъ нагрѣваніи окиси угля съ влажнымъ ѣдкимъ кали (Berthelot) (*). Подобнымъ же образомъ можетъ она получаться при дѣйствіи металлическаго калія на влажную

(*) При обыкновенной температурѣ соединеніе тоже происходитъ, но гораздо тише. Дѣйствіе свѣта, по видимому, замедляетъ его (Berthelot).

углекислоту (Kolbe), или пропусканіемъ углекислоты въ воду съ натріевой амальгамой (Catton). Углекислота здѣсь раскисляется и происходитъ муравейнокислая соль.

Соотвѣтствующимъ способомъ могутъ образоваться и болѣе сложныя кислоты: окись углерода, дѣйствуя на аналогъ ѣдкаго кали—мэфил-алкоголятъ калія $\left.\begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}\right\}O$, и соединяясь съ нимъ, производитъ уксусно-кислый калій (Berthelot):

$$CO+\begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}O=\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\K\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.\quad,$$

съ эфил-алкоголятомъ, она даетъ кислоту пропіоновую:

$$CO+\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O=\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ \left.\begin{matrix}CO\\K\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.\quad,$$

а съ амил-алкоголятомъ—капроновую кислоту.

Процессомъ, соотвѣтствующимъ образованію муравейной кислоты, могутъ происходить, далѣе, (если справедливо наблюденіе Catton'а) натріевыя соли кислотъ пропіоновой $\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ \left.\begin{matrix}CO\\Na\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ и капроновой $\left\{\begin{matrix}C_5H_{10}\\ \left.\begin{matrix}CO\\Na\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$, при пропусканіи углекислоты къ амальгамѣ натрія, облитой алкоголемъ эфильнымъ или амильнымъ. Точно также могутъ, вѣроятно, происходить и многіе другіе гомологи этаго ряда.

Натрій-мэфилъ CH_3Na и *натрій-эфилъ* C_2H_5Na обладаютъ способностью присоединять углекислоту, и производить соли кислотъ уксусной и пропіоновой (Wanklyn):

$$CH_3Na+CO_2=\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\Na\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

$$C_2H_5Na+CO_2=\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ \left.\begin{matrix}CO\\Na\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

Подобный же случай образованія группы $\begin{bmatrix}CH_3\\CO\end{bmatrix}'$ — радикала *ацетила*—имѣетъ мѣсто, при двойномъ разложеніи цинкмэфила съ хлорокисью углерода $COCl_2$ (Бутлеровъ):

хлористый ацетилъ

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn''+2CO\,Cl_2=2\left(\left\{\begin{matrix}CH_3\\COCl\end{matrix}\right.\right)+Zn''Cl_2,$$

или болотнаго газа съ хлорокисью углерода (Гарничъ—Гарницкій):

$$CH_4+COCl_2=\left\{\begin{matrix}CH_3\\COCl\end{matrix}\right.+HCl.$$

Наконецъ, предѣльныя одноатомныя кислоты происходятъ (въ видѣ солей), дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей на ціанистыя соединенія: муравейная кислота образуется этимъ способомъ изъ ціановодорода (синильной кислоты) CNH:

$$CNH+H_2O+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O+NH_3,$$

а ея высшіе гомологи—изъ ціанистыхъ соединеній алкогольныхъ радикаловъ, которые, въ свой чередъ, могутъ получаться двойными разложеніями; напр.

$$C_nH_{2n+1}J+KCy=C_nH_{2n+1}Cy+KJ.$$

Вообще ціанъ, $(CN)'=Cy$, ціанистаго соединенія переводится щелочью въ группу $\left(\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$, которой водородъ и замѣщается металломъ щелочи:

$$(CN)'+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O+H_2O=\left(\left.\begin{matrix}CO\\K\end{matrix}\right\}O\right)'+NH_3$$

такъ, что образованіе описываемыхъ кислотъ выразится, вообще, слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\left\{\begin{matrix}C_nH_{n+1}\\CN\end{matrix}\right.+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O+H_2O=\left\{\begin{matrix}C_nH_{n+1}\\CO\\K\end{matrix}\right\}O\;+NH_3.$$

Ціанистыя соединенія нормальныхъ алкогольныхъ ра-

дикаловъ даютъ, такимъ образомъ, нормальныя кислоты, а употребляя ціанистыя соединенія псейдоалкогольныхъ радикаловъ, удается приготовить изокислоты. По крайней мѣрѣ, изобутириновая кислота получена этимъ способомъ изъ ціанистаго псейдопропила (Морковниковъ, Erlenmeyer).

Всѣ описанные способы образованія одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ представляютъ случаи синтеза, гдѣ вообще (за исключеніемъ случаевъ происхожденія муравейной кислоты) въ результатѣ является тѣло, содержащее углерода болѣе, чѣмъ было въ каждомъ изъ веществъ, участвовавшихъ въ реакціи; но, кромѣ того, существуетъ еще общій способъ происхожденія этихъ кислотъ: онѣ получаются окисленіемъ одноатомныхъ предѣльныхъ (нормальныхъ или, по крайней мѣрѣ, первичныхъ) алкоголей, при чемъ изъ алкогольной частицы съ опредѣленнымъ содержаніемъ угля, получается частица кислоты, заключающая тоже количество углерода (см. § 131). Далѣе, одноатомныя предѣльныя кислоты получаются также дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на двуатомныя одноосновныя кислоты съ тѣмъ же количествомъ угля въ частицѣ; при этомъ одинъ водяной остатокъ двуатомной кислоты замѣщается водородомъ, въ силу слѣдующихъ двойныхъ разложеній (ср. § 119):

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_nH_{2n-2}O \end{matrix}\right\} O + HJ = \left.\begin{matrix} C_nH_{2n-2}OJ \\ H \end{matrix}\right\} O$$

$$\begin{matrix} H\}O \\ C_nH_{2n-2}OJ \\ H\}O \end{matrix} + HJ = \left.\begin{matrix} C_nH_{2n-1}O \\ H \end{matrix}\right\} O + J_2.$$

Для нѣкоторыхъ изъ описываемыхъ кислотъ существуетъ также случай происхожденія изъ соотвѣтствующихъ непредѣльныхъ кислотъ присоединеніемъ водорода:

акриловая кислота — пропіоновая кислота

$C_3H_4O_2 + H_2 = C_3H_6O_2$ (Linnemann).

Физическія свойства кислотъ $C_nH_{2n}O_2$.

167. Относительно физическихъ свойствъ—консистенціи, летучести, растворимости и ихъ измѣненія съ воз-

вышеніемъ вѣса частицы, существуетъ между одноатомными, предѣльными кислотами и такими же алкоголями, явственный параллелизмъ.—Основываясь на физическихъ свойствахъ, кислоты эти, извѣстныя вообще подъ названіемъ *жирныхъ*, дѣлятся обыкновенно на *летучія* жирныя и *твердыя* жирныя кислоты, разумѣя подъ первыми низшіе гомологи, содержащіе до 10 паевъ угля въ частицѣ.—Относительно способности кислотъ болѣе простаго состава переходить въ твердое состояніе, стоитъ замѣтить, что самые низшіе члены ряда представляютъ нѣкоторое отсутствіе постепенности въ отношеніи этаго свойства: муравейная кислота плавится около $+1^{0}$, а уксусная, если она не содержитъ примѣси воды (кристаллическая или льдяная уксусная кислота) при $+17^{0}$, между тѣмъ какъ бутириновая застываетъ только ниже -20^{0}. Для кислотъ болѣе сложныхъ, температура плавленія и застыванія возвышается постепенно съ увеличеніемъ сложности такъ, что каприновая кислота $C_{10}H_{20}O_2$ плавится уже около $+30^{0}$, а ея высшіе гомологи (твердыя жирныя кислоты)—при температурѣ болѣе высокой.—Относительно летучести, интересно свойство уксусной кислоты переходить въ совершенно-газообразное состояніе—давать паръ съ плотностью, удовлетворяющею закону объемности—только при температурѣ значительно высшей точки кипѣнія.—Что касается запаха предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ, то понятно, что при обыкновенной температурѣ онъ явственно замѣтенъ только у кислотъ жирныхъ летучихъ. Его можно характеризовать до нѣкоторой степени, указавъ на извѣстный острый запахъ кислоты *уксусной*, къ которой весьма близка въ этомъ отношеніи *муравейная* кислота,—на запахъ прогорклаго масла, свойственный кислотѣ *бутириновой*,—запахъ разваренныхъ калиновыхъ ягодъ, принадлежащій кислотѣ *валеріановой*,—запахъ пота, обнаруживающійся въ кислотѣ *капроновой* $C_6H_{12}O_2$ и козлиный запахъ кислоты *каприновой (рутиновой)*,—Кислоты, представляющія, по составу, члены промежуточные между упомянутыми, обладаютъ, болѣе или менѣе, и промежуточнымъ запахомъ. Вкусъ одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ, у менѣе сложныхъ,

растворимыхъ въ водѣ членовъ ряда, вообще, кисель, а наиболѣе простые члены обладаютъ и значительною ѣдкостью, подобно кислотамъ минеральнымъ.

Какъ низшія, такъ и высшія твердыя жирныя кислоты (послѣднія въ растворахъ спиртовыхъ и т. п.) обнаруживаютъ явственную кислую реакцію на растительные цвѣта.—

Общія химическія отношенія и превращенія кислотъ $C_nH_{2n}O_2$.

168. Наиболѣе характеристична для описываемыхъ кислотъ, какъ и для кислотъ вообще, способность образовать соли и сложные эфиры. Само собою разумѣется что для образованія средняго сложнаго эфира съ многоатомнымъ алкогольнымъ радикаломъ, нужно, на одну частицу алкоголя нѣсколько частицъ одноатомной кислоты (см. § 148), и точно также, въ составъ частицы среднихъ солей, происходящихъ отъ многоатомныхъ металловъ, радикалъ этихъ кислотъ входитъ нѣсколько разъ. Такимъ образомъ, напр., если обозначить чрезъ R' радикалъ кислоты, формулы среднихъ солей натрія мѣди (въ окисномъ ея состояніи) и свинца (также въ окисномъ состояніи, въ которомъ онъ дѣйствуетъ 2-мя единицами сродства) будутъ (Na=23, Cu=63,5 Pb=207):

$$\left.\begin{matrix}R'\\Na\end{matrix}\right\}O \quad , \quad \left.\begin{matrix}R'_2\\Cu''\end{matrix}\right\}O_2 \quad и \quad \left.\begin{matrix}R'_2\\Pb''\end{matrix}\right\}O_2 \quad .—$$

Кромѣ того, при многоатомномъ металлѣ и кислотѣ съ атомностью меньшей, чѣмъ у этаго металла, является возможность образованія еще такихъ соляныхъ соединеній, гдѣ только часть сродства металлическаго пая связываетъ, посредствомъ кислорода, радикалъ кислоты между тѣмъ какъ другая часть насыщается другими какими либо группами или паями, напр. водяными остатками (въ такъ называемыхъ основныхъ соляхъ), галоидомъ и проч. Такимъ образомъ, существуютъ основныя соли, соотвѣтствующія одноуксуснокислому гликолю

полу-уксуснокислая мѣдь — полу-уксуснокислый свинецъ

$$\begin{matrix}C_2H_3O\\Cu''\\H\end{matrix}\begin{matrix}\}O\\ \\ \}O\end{matrix} \quad и \quad \begin{matrix}C_2H_3O\\Pb''\\H\end{matrix}\begin{matrix}\}O\\ \\ \}O\end{matrix} \quad ,$$

а для свинца извѣстны также (Carius):

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ (Pb''Cl)' \end{matrix}\right\} O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ (Pb''J)' \end{matrix}\right\} O \ .—$$

Кромѣ такихъ случаевъ замѣщенія водорода водяныхъ остатковъ въ кислотахъ, существуетъ для всѣхъ нихъ, какъ и для алкоголей, случай превращенія чрезъ замѣщеніе самыхъ водяныхъ остатковъ, напр. при образованіи соотвѣтствующихъ галоидангидридовъ и проч.

Сверхъ того, есть и еще превращенія болѣе глубокія—такія, которыя, по видимому, болѣе или менѣе свойственны всѣмъ описываемымъ (по крайней мѣрѣ, нормальнымъ) кислотамъ, подобно тому, какъ одинаковое превращеніе окисленіемъ свойственно всѣмъ нормальнымъ алкоголямъ. Таковы будутъ: замѣщеніе водорода въ радикалѣ хлоромъ и бромомъ, при дѣйствіи этихъ элементовъ въ свободномъ состояніи (см. ниже галоидныя производныя кислотъ), превращеніе окисленіемъ или сухой перегонкой извѣстныхъ солей и проч.—

Что касается до окисленія, то для нѣкоторыхъ изъ одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ доказана способность переходить, при дѣйствіи окисляющихъ реагентовъ, или въ низшіе гомологи, или въ кислоты двуатомныя съ тѣмъ же количествомъ углерода: окисленіемъ уксусной кислоты можно получать муравейную, а окисленіемъ валеріановой кислоты—бутириновую, пропіоновую, уксусную кислоты; бутириновая кислота, при дѣйствіи кислоты азотной, даетъ янтарную кислоту

$$\left\{\begin{matrix} CO \\ C_2H_4 \\ CO \end{matrix}\right. \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ \end{matrix}\right\} O \\ \\ \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix} \ .—$$

Болѣе правильному окисленію подвергаются кислоты, взятыя въ видѣ солей, при дѣйствіи электролитическаго кислорода, при чемъ, обыкновенно, освобождается углекислота, а группа углеводородная, бывшая соединенною съ (CO,HO)', удвояясь, производитъ предѣльный углеводородъ (ср. § 106).—Тоже образованіе предѣльныхъ углеводородовъ имѣетъ мѣсто при перегонкѣ кислотъ съ избыткомъ щелочи (ср. тотъ же §).—

При сухой перегонкѣ солей, заключающихъ металлъ, склонный къ образованію углекислой соли (барій, кальцій) кислоты эти также теряютъ углекислоту, но въ реакцію вступаютъ тогда двѣ частицы и образуется изъ нихъ частица такъ называемаго *кетона*:

$$2C_nH_{2n}O_2 - CO_2 - H_2O = C_{2n-1}H_{2n-2}O$$

уксусная кислота — ацетонъ (уксусный кетонъ)

$$2(C_2H_4O_2) - CO_2 - H_2O = C_3H_6O$$

Кетоны предѣльныхъ одноатомныхъ кислотъ вообще представляютъ группу CO, соединенную своимъ углероднымъ сродствомъ съ углеродомъ двухъ какихъ либо алкогольныхъ радикаловъ C_nH_{2n+1}; напр. ацетонъ $C_3H_6O = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$.—Образованіе кетоновъ, какъ частицъ, содержащихъ болѣе паевъ угля, непосредственно соединенныхъ между собою, чѣмъ ихъ было въ кислотѣ—представляетъ очевидно, синтетическую реакцію.

Если частица соли, способной дать кетонъ, перегоняется съ частицей муравейнокислой соли того же металла (обыкновенно — известковой), то реакціей, совершенно соотвѣтствующей образованію кетона, происходитъ альдегидъ, гдѣ углеводородная группа C_nH_{n+1}, бывшая въ кислотѣ, является соединенной своимъ углероднымъ сродствомъ съ углемъ группы (CHO)', происходящей изъ муравейнокислой соли, напр.

уксусный альдегидъ

$$\left(\left.\begin{matrix}\begin{cases} CH_3 \\ CO \end{cases} \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} CHO \\ H \end{matrix}\right\}O\right) - CO_2 - H_2O = \begin{cases} CH_3 \\ CHO \end{cases} = C_2H_4O.$$

Частности. 169. Одноатомныя предѣльныя кислоты изслѣдованы на столько же, какъ и соотвѣтствующіе имъ алкоголи, или даже—еще болѣе. Наравнѣ съ алкоголями, онѣ представляютъ классъ веществъ, заслуживающихъ болѣе подробнаго описанія.—

Простѣйшій гомологъ этаго ряда, *муравейная кисло-*

та встрѣчается въ природѣ, въ готовомъ состояніи, въ царствѣ растительномъ (напр. въ железкахъ крапивы), а также, какъ показываетъ ея названіе,—въ животныхъ организмахъ (въ муравьяхъ, въ гусеницахъ нѣкоторыхъ шелкопрядовъ и проч.). Кромѣ упомянутыхъ выше способовъ ея образованія, въ томъ числѣ и происхожденія чрезъ окисленіе мэфил-алкоголя, она, во многихъ случаяхъ, является какъ продуктъ разложенія и окисленія различныхъ, болѣе сложныхъ, органическихъ веществъ. Дѣйствіемъ смѣси перекиси марганца съ сѣрной кислотой, можетъ она быть приготовлена изъ сахаристыхъ веществъ и нѣкоторыхъ тѣлъ близкихъ къ нимъ (крахмала, камеди и т. п.). Особой чистой реакціей распаденія, образуется муравейная кислота изъ кислоты щавелевой, при нагрѣваніи этой кислоты съ глицериномъ (Berthelot). При этомъ, по окончаніи реакціи, глицеринъ остается неизмѣненнымъ и является, слѣдовательно, какъ будто, дѣйствовавшимъ только своимъ присутствіемъ:

щавелевая кислота

$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2.$$

Чистая муравейная кислота, получаемая обыкновенно изъ муравейнокислаго свинца дѣйствіемъ сѣроводорода, представляетъ безцвѣтную, сильно-кислую, ѣдкую жидкость, способную смѣшиваться, во всѣхъ пропорціяхъ, какъ съ водою, такъ и съ алкоголемъ. Удѣльный вѣсъ= 1,2. Кипитъ около 100°, при—10° застываетъ въ листоватые кристаллы, плавящіеся снова при +1°. Большинство солей муравейной кислоты легко растворимы и способны кристаллизоваться. Растворъ соли окиси ртути, при нагрѣваніи, выдѣляя углекислоту и свободную муравейную кислоту, превращается въ закисную соль:

$$2\left[\left.\begin{matrix}(CHO)_2\\Hg''\end{matrix}\right\}O_2\right] = \left.\begin{matrix}(CHO)_2\\(Hg_2)''\end{matrix}\right\}O_2 + CO_2 + \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O \quad ,$$

а эта послѣдняя, при кипяченіи, снова выдѣляетъ углекислоту и муравейную кислоту, осаждая металлическую ртуть:

$$\left.\begin{matrix}(CHO)_2\\(Hg_2)''\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O + CO_2 + 2Hg.$$

Муравейнокислое серебро получается двойными разложеніями, въ видѣ кристаллическаго, листоватаго, бѣлаго осадка, легко чернѣющаго на свѣтѣ, или при нагрѣваніи съ водою.—Разложеніе состоитъ здѣсь также въ выдѣленіи металлическаго серебра, муравейной кислоты и углекислоты. Сухая серебряная соль разлагается, при нагрѣваніи, съ легкимъ взрывомъ. Вещества, отнимающія воду, напр. сѣрная кислота, разлагаютъ, при нагрѣваніи, кислоту муравейную, согласно уравненію:

$$CH_2O_2 = CO + H_2O,$$

которое представляетъ случай, обратный синтетическому образованію этой кислоты изъ окиси углерода и воды. При возвышенной температурѣ, въ присутствіи губчатой платины, пары муравейной кислоты могутъ распадаться на углекислоту и водородъ:

$$CH_2O_2 = CO_2 + H_2$$

и такое распаденіе сопровождается выдѣленіемъ теплоты (Berthelot) (*). Изъ этихъ примѣровъ видно, что муравейная кислота, вообще, легко подвергается разложеніямъ, условливаемымъ сравнительно-большимъ содержаніемъ въ ней кислорода и простотою ея состава. Отличаясь отъ всѣхъ своихъ гомологовъ тѣмъ, что заключаетъ только пай водорода на томъ мѣстѣ, гдѣ, въ другихъ кислотахъ того же ряда, находятся группы углеводородныя, муравейная кислота является отличной отъ нихъ и по нѣкоторымъ химическимъ отношеніямъ. Кетона для нея не можетъ существовать. Соотвѣтствующіе ей альдегидъ, ангидридъ и хлорангидридъ (которыхъ формулы должны бы были быть CH_2O, $CHOCl$, и $\left.\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right\}O$) до сихъ поръ еще не получены, и, по всему вѣроятію, даже вовсе не существуютъ (ср. § 49).

(*) Явленіе это соотвѣтствуетъ тому обстоятельству, что сгораніе частицы муравейной кислоты даетъ теплоты больше, чѣмъ H_2 или CO (производящіе равное количество тепла), которые, суммируясь съ CO_2 или H_2O (тѣлами, представляющими продукты полнаго горѣнія и, слѣдовательно, не способными содѣйствовать развитію теплоты) даютъ формулу муравейной кислоты, CH_2O_2 (ср. §§ 91—94).

Уксусная кислота $C_2H_4O_2$, кромѣ происхожденія ея различными синтетическими способами и окисленіемъ эфильнаго алкоголя (уксусное броженіе, см. § 155), образуется еще окисленіемъ ацетона или также, вмѣстѣ съ пропіоновой кислотой, окисленіемъ тримэфил-карбинола (Бутлеровъ). Она получается также сухой перегонкой дерева (древесный уксусъ, древесная кислота, пироуксусная кислота, Ac. pyrolignosum), вмѣстѣ съ мэфильнымъ алкоголемъ и различными другими веществами. Дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода, уксусная кислота можетъ быть приготовлена изъ соотвѣтствующихъ ей охлоренныхъ кислотъ, которыя, въ свой чередъ, кромѣ образованія изъ уксусной кислоты, могутъ быть приготовлены и синтетическими путями. Готовая уксусная кислота встрѣчается иногда въ царствѣ растительномъ и животномъ. Въ чистомъ состояніи кислота эта получается разложеніемъ сухихъ уксуснокислыхъ солей (обыкновенно—натріевой или свинцовой) посредствомъ концентрированной сѣрной кислоты. Уксусная кислота (въ жидкомъ состояніи) по наружному виду весьма сходна съ муравейной. Удѣльный вѣсъ ея—около 1,06, кипитъ при 118°, застываетъ и плавится при $+16°-17°$. Она способна соединяться съ водою, подобно тому, какъ соли соединяются съ своей кристаллизаціонной водой; водная уксусная кислота, соотвѣтствующая формулѣ $C_2H_4O_2 + H_2O$, имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,07 и кипитъ около 104°.—Такія же рыхлыя, двойныя соединенія могутъ имѣть мѣсто и между самыми кислотами; примѣромъ можетъ служить, такъ называемая, уксусно-бутириновая кислота и проч.—Уксуснокислыя соли также, какъ и муравейнокислыя, въ большинствѣ случаевъ, легко растворимы и способны кристаллизоваться, но ртутныя соли и серебряная, получаемая въ видѣ плоскихъ игольчатыхъ кристалловъ, не разлагаются такъ легко, какъ муравейныя. Для уксуснокислаго калія извѣстно соединеніе съ уксусной кислотой $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$, называемое иногда, неправильно, кислой солью, но представляющее не частицу а (также, какъ и упомянутыя выше водная уксусная или уксусно-бутириновая кислота) рыхлое соединеніе двухъ частицъ. При нагрѣваніи до 200°, это

вещество начинаетъ выдѣлять чистую уксусную кислоту—свойство, которымъ можно пользоваться для приготовленія послѣдней.—

Изъ всѣхъ кислотъ описываемаго гомологичнаго ряда, уксусная наиболѣе изслѣдована и служитъ, такъ сказать, нормой для сужденія о химическихъ отношеніяхъ и превращеніяхъ своихъ гомологовъ.—

170. *Пропіоновая* (*метацетоновая* кислота) $C_3H_6O_2$ можетъ быть получаема, кромѣ описанныхъ синтетическихъ способовъ, броженіемъ глицерина (см. § 149), окисленіемъ тримэфил-карбинола и замѣщеніемъ хлора водородомъ (при дѣйствіи цинка и соляной кислоты) въ кислотѣ монохлоропропіоновой. Эта послѣдняя легко образуется изъ своего хлорангидрида, который можетъ, въ свой чередъ, удобно приготовляться изъ кислоты молочной.—Пропіоновая кислота безцвѣтна, растворяется въ водѣ во всѣхъ пропорціяхъ, но выдѣляется изъ этихъ растворовъ солями, въ видѣ маслообразнаго слоя, имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,99, кипитъ около 141° и обладаетъ запахомъ, напоминающимъ запахъ двухъ сосѣдственныхъ ея гомологовъ—кислотъ бутириновой и уксусной. Пропіонокислыя соли сходны вообще съ уксусными. Пропіонокислое серебро представляетъ мелкіе листоватые кристаллы и растворимо въ водѣ труднѣе, нежели уксуснокислое серебро. Съ этимъ послѣднимъ, оно можетъ давать соединеніе, называемое, обыкновенно, *двойной уксусно-пропіоновой* солью серебра, и соотвѣтствующее упомянутымъ выше, рыхлымъ соединеніямъ двухъ частицъ.

Бутириновая (масляная) кислота $C_4H_8O_2$ (нормальная) получается обыкновенно бутириновымъ броженіемъ сахаристыхъ веществъ. Въ готовомъ состояніи встрѣчается она въ животныхъ организмахъ—свободная (въ потѣ, въ нѣкоторыхъ жукахъ), или въ видѣ глицерида (въ коровьемъ маслѣ). Она образуется также при гніеніи бѣлковыхъ веществъ.—Бутириновая кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, способную смѣшиваться съ водою, но легко выдѣляемую солями изъ этихъ растворовъ, въ видѣ маслообразнаго слоя. Удѣльный вѣсъ 0.97. Кипитъ около 160°, застываетъ въ кристал-

лическую массу при температурѣ, лежащей ниже—20°. Непріятный запахъ ея напоминаетъ уксусную кислоту и прогорклое коровье масло. Большинство солей бутириновой кислоты легко растворимы въ водѣ и способны кристаллизоваться (въ особенности соли баріевыя и стронціевыя). Онѣ обнаруживаютъ слабый запахъ прогорклаго масла. Поверхность ихъ не вдругъ смачивается водою, поэтому кусочекъ бутирпнокислой соли, также какъ и солей близкихъ гомологовъ, брошенный на поверхность воды, обыкновенно, не тонетъ тотчасъ, и приходитъ въ движеніе.—Бутиринокислый кальцій кристаллизуется въ тонкихъ листочкахъ, и обладаетъ способностью растворяться легче въ холодной, чѣмъ въ горячей водѣ такъ, что растворъ его, насыщенный въ холодѣ, застываетъ, при нагрѣваніи, въ массу кристалловъ. Бутиринокислое серебро образуетъ тонкіе, короткіе, игольчатые кристаллы.—

Изобутириновая кислота, образующаяся синтетическимъ путемъ изъ ціанистаго псейдопропила, весьма сходна, по наружности, съ бутириновой кислотой, но имѣетъ менѣе непріятный запахъ, менѣе отзывается прогорклымъ масломъ. Кипитъ около 153°. Известковая соль ея растворима легче въ горячей, чѣмъ въ холодной водѣ такъ, что растворъ, насыщенный при кипяченіи, при охлажденіи застываетъ въ массу. Кристаллы этой соли имѣютъ форму длинныхъ тонкихъ призмъ.—Изобутиринокислое серебро кристаллизуется въ плоскихъ листоватыхъ призмахъ.—Этими всѣми свойствами, изобутириновая кислота достаточно отличается отъ изомерной съ нею нормальной бутириновой кислоты (Морковниковъ).

Соединеніе бутириновой кислоты съ уксусной (бутириноуксусная кислота, упомянутая выше и, по эмпирическому составу, одинаковая съ пропіоновой кислотой) можетъ происходить при броженіи нечистаго виннокаменнокислаго кальція.—

Валеріановая кислота $C_5H_{10}O_2$ (нормальная?), получаемая, обыкновенно, окисленіемъ амильнаго алкоголя, смѣсью двухромокислаго калія и сѣрной кислоты, образуется также, подобно бутириновой, при гніеніи и при окисленіи бѣлковыхъ веществъ. Въ свободномъ состоя-

ніи, или въ видѣ сложныхъ эфировъ, встрѣчается она въ царствѣ растительномъ (въ корняхъ валеріаны, въ корняхъ ангелики, атаманты (ср. § 147), въ ягодахъ калины и проч.) и въ царствѣ животномъ (въ жирѣ тюленей и дельфиновъ).—Валеріановая кислота жидка, безцвѣтна, пахнетъ сильно разваренной калиной и, въ то же время, довольно сходно съ бутириновой кислотой. Удѣльный вѣсъ около 0.95. Кипитъ при 175° и еще не застываетъ при—21°. Валеріановая кислота не смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ, но 1 часть ея растворяется въ 30 ч. по вѣсу воды; съ виннымъ алкоголемъ и эфиромъ смѣшивается легко. Съ водою, валеріановая кислота образуетъ опредѣленное маслообразное соединеніе $C_5H_{10}O_2+H_2O$. Изомеры валеріановой кислоты пока еще не получены, но ихъ, по всей вѣроятности, существуетъ, по числу бутильныхъ алкоголей, четыре. Одна изъ этихъ изомерныхъ кислотъ, заключающая третичный бутилъ (тримэфилированный мэфилъ $C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$), будетъ простѣйшимъ возможнымъ гомологомъ между одноатомными предѣльными кислотами, содержащими *третичные* алкогольные радикалы.—

Капроновая кислота $C_6H_{12}O_2$, кромѣ полученія синтезомъ изъ ціанистаго амила, можетъ быть добыта изъ коровьяго и кокосоваго масла, въ которыхъ находятся ея производныя. Она образуется также при дѣйствіи азотной кислоты на нѣкоторые жиры и бѣлковыя вещества, и находится иногда готовою въ природѣ (въ растеніи Satyrium hircinum). Капроновая кислота представляетъ безцвѣтную, маслянистую жидкость, пахнущую потомъ. Удѣльный вѣсъ 0.93. Кипитъ около 200°. Для растворенія требуетъ около 100 частей воды.—Капроновая кислота, приготовленная изъ оптически-дѣятельнаго амильнаго алкоголя, вращаетъ плоскость поляризаціи, а полученная изъ кокосоваго масла, также какъ, вѣроятно, и та, которая можетъ быть приготовлена изъ недѣятельнаго-оптически амильнаго алкоголя, не дѣйствуетъ на поляризованный лучъ свѣта. Неизвѣстно, представляютъ ли эти видоизмѣненія случай настоящей

химической изомеріи (ср. § 136). Капроновая кислота, какъ кажется, можетъ давать съ бутириновой соединеніе, аналогичное бутирино-уксусной кислотѣ. Оно имѣетъ эмпирическій составъ кислоты валеріановой, было получено изъ коровьяго масла и названо *вакциновой* кислотой.—

Кислоты *энантиловая* $C_7H_{14}O_2$, *каприловая* $C_8H_{16}O_2$, *пеларгоновая* $C_9H_{18}O_2$ и *каприновая* или *рутиновая* $C_{10}H_{20}O_2$ мало изслѣдованы. Первая изъ нихъ получена окисленіемъ рициноваго масла, вторая найдена, вмѣстѣ съ другими кислотами, въ маслѣ коровьемъ и кокосовомъ, третья, открытая въ листьяхъ пеларгонія (Pelargonium roseum), была также приготовляема окисленіемъ олеиновой кислоты и—вмѣстѣ съ каприновой кислотой—окисленіемъ масла руты (Ruta graveolens).

171. Между высшими извѣстными гомологами этаго ряда—такъ называемыми *твердыми жирными* кислотами—еще не достаетъ нѣкоторыхъ членовъ, а большинство изслѣдованныхъ получены изъ своихъ глицеридовъ (трехкислотныхъ), въ видѣ которыхъ онѣ входятъ въ составъ различныхъ растительныхъ и животныхъ жировъ. Онѣ могутъ быть, впрочемъ, приготовляемы и путемъ синтетическимъ, какъ это показываетъ примѣръ кислоты *маргариновой*, образующейся изъ ціанистаго цетила,—могутъ также получаться и окисленіемъ соотвѣтствующихъ алкоголей, какъ напр. кислоты *пальмитиновая*, *церотиновая*, *мелиссиновая* (см § 136). Однѣ изъ этихъ кислотъ весьма распространены въ природѣ и встрѣчаются почти во всѣхъ жирахъ, какъ кислоты *пальмитиновая* $C_{16}H_{32}O_2$ и *стеариновая* $C_{18}H_{36}O_2$, другія принадлежатъ, преимущественно или исключительно, извѣстнымъ жирамъ растительнаго и животнаго происхожденія. Къ послѣднимъ относятся: кислота *лауриновая* $C_{12}H_{24}O_2$ изъ масла лавровыхъ ягодъ, *миристиновая* $C_{14}H_{28}O_2$ изъ масла мускатныхъ орѣховъ, *арахиновая* $C_{20}H_{40}O_2$ изъ земляныхъ орѣховъ (плодовъ растенія Arachis hypogaea), *гіэновая* $C_{25}H_{50}O_2$ изъ жироваго отдѣленія хвостовыхъ железъ гіэны, *церотиновая* $C_{27}H_{54}O_2$, находящаяся свободною въ пчелиномъ воскѣ и, въ видѣ сложнаго эфира церильнаго алкоголя, въ воскѣ

китайскомъ.—*Мелиссиновая* кислота $C_{30}H_{60}O_2$—наиболѣе сложный членъ этаго ряда, не найдена еще въ готовомъ видѣ, а получена окисленіемъ соотвѣтствующаго алкоголя (см. § 136), находящагося въ пчелиномъ воскѣ.

Всѣ эти кислоты весьма близки, по наружному виду и и свойствамъ. Онѣ бѣлы, кристаллизуются въ мелкихъ, жирныхъ на ощупь, листоватыхъ кристаллахъ, не растворимы въ водѣ и растворимы болѣе или менѣе въ алкоголѣ (особенно въ горячемъ), въ эфирѣ и въ маслянистыхъ жидкостяхъ. Это сходство дѣлаетъ отдѣленіе ихъ одной отъ другой весьма затруднительнымъ: оно удается только послѣ многихъ повторенныхъ осажденій (въ видѣ, напр. баритовой соли) не большими порціями, изъ которыхъ каждая обработывается опять отдѣльно.—Точка плавленія этихъ кислотъ возвышается съ увеличеніемъ вѣса частицы, и ея постоянство, послѣ фракціонированныхъ осажденій, служитъ лучшимъ критеріемъ химической чистоты вещества. Замѣчательно, что смѣсь нѣкоторыхъ изъ этихъ кислотъ обладаетъ точкою плавленія низшею, чѣмъ каждая кислота сама по себѣ; напр. пальмитиновая кислота плавится около 62°, а стеариновая—около 69°, между тѣмъ какъ смѣсь 1 ч. стеариновой кислоты и 9 ч. пальмитиновой плавится при 60°. Обстоятельство это указываетъ, быть можетъ, на то, что твердыя кислоты, какъ и летучіе ихъ гомологи, могутъ образовать одна съ другой особыя рыхлыя соединенія.

Одноатомныя непредѣльныя кислоты типа $C_nH_{2n-2}O_2$.

172. Кислоты одноатомныя непредѣльныя $C_nH_{2n-2}O_2$ $=\left\{\begin{matrix}C_nH_{2n-1}\\ CO\\ H\end{matrix}\right\}O$, соотвѣтствующія алкоголямъ $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}\\ H\end{matrix}\right\}O$, изслѣдованы нѣсколько болѣе этихъ послѣднихъ, и рядъ ихъ довольно многочисленъ, но члены, извѣстные въ этомъ ряду и гомологичные по эмпирическимъ формуламъ, по всей вѣроятности, не всѣ аналогичны между собою. Одни изъ нихъ способны соединяться прямо съ водородомъ и бромомъ, другіе—нѣтъ. Въ этихъ послѣднихъ, быть можетъ, паи угля соединены между собою плотнѣе, чѣмъ въ первыхъ (ср. § 112). Случаи изомеріи, какъ выше (§ 164) указано, должны бы здѣсь быть довольно многочисленны, и это обстоятельство можетъ

служить объясненіемъ не полной аналогіи тѣхъ членовъ этаго гомологичнаго ряда, которые нынѣ извѣстны. Доказанныхъ и достаточно изслѣдованныхъ случаевъ изомеріи описываемыхъ кислотъ, впрочемъ, мало: *олеиновая* кислота $C_{18}H_{34}O_2$ способна переходить, при дѣйствіи азотистой кислоты, въ изомерное видоизмѣненіе, плавящееся при температурѣ значительно высшей,—въ кислоту *элайдиновую*; подобному же измѣненію въ изомерную кислоту *гаидиновую* способна подвергаться кислота *гипогейная* $C_{16}H_{30}O_2$. Неполная аналогія кислотъ этаго ряда подтверждается и тѣмъ, что характеристичное разложеніе, имѣющее мѣсто при дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали и выражающееся уравненіемъ:

$$C_nH_{2n-2}O_2 + 2KHO = C_{n-2}H_{2n-5}KO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2,$$

свойственно большинству этихъ кислотъ, а не всѣмъ имъ. Этому разложенію подвергаются кислоты *акриловая*, *кротоновая* (изъ растенія Croton tiglium, дающаго кротоновое масло), *ангеликовая* $C_5H_8O_2$, *пиротеребиновая* $C_6H_{10}O_2$ и *олеиновая*. Первая даетъ муравейную и уксусную кислоты, вторая—уксусную, третья—пропіоновую и уксусную, четвертая—бутириновую (или, быть можетъ, псейдобутириновую) и уксусную, послѣдняя—пальмитиновую и уксусную кислоты. Образованіе уксусной кислоты, при дѣйствіи щелочей, замѣчено также для кислоты *цимициновой*, найденной Carius'омъ въ одномъ насѣкомомъ изъ порядка клоповъ и обладающей, по видимому, составомъ $C_{15}H_{28}O_2$. Въ то же время, *камфолевая* кислота $C_{10}H_{18}O_2$, *гипогейная* кислота $C_{16}H_{30}O_2$ и высшій извѣстный членъ этаго ряда—мало-изслѣдованная *эруковая* кислота $C_{22}H_{42}O_2$—не даютъ такого разложенія.—

Простѣйшій членъ этаго ряда $C_2H_2O_2$, соотвѣтствующій винильному алкоголю, не полученъ до сихъ поръ. Судя потому, что непредѣльныхъ производныхъ группы (CH)', которая въ этой кислотѣ должна была бы присутствовать $\left\{\begin{matrix} CH \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$, еще не удалось приготовить, можно даже сомнѣваться въ ея существованіи.

Образованіе кислотъ $C_nH_{2n-2}O_2$. Ихъ свойства.

173. Только для одной изъ числа описываемыхъ кислотъ извѣстенъ случай синтетическаго образованія, соотвѣтствующій образованію предѣльныхъ кислотъ: *кротоновая* кислота получена изъ ціанистаго аллила $C_4H_5N = C_3H_5,Cy$ точно также, какъ напр. уксусная—изъ ціанистаго мэфила (Will и Körner, Claus). *Акриловая* кислота можетъ тоже образоваться синтетически, но это происходитъ реакціею еще не достаточно выясненною, имѣющею мѣсто при дѣйствіи іодоформа CHJ_3 на эфилалкоголятъ натрія $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O$ (Бутлеровъ). Обѣ углеродистыя группы—тѣ самыя, на которыя акриловая кислота можетъ разлагаться (см. выше)—входятъ здѣсь въ соединеніе.—

Случай образованія чистыми, но не синтетическими реакціями, аналогичными происхожденію кислотъ одноатомныхъ предѣльныхъ, имѣетъ мѣсто для кислоты *акриловой* и *ангеликовой*. Обѣ онѣ получаются окисленіемъ: первая—изъ аллильнаго алкоголя и акролеина (акриловаго альдегида)

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O - H_2 = C_3H_4O$$

$$C_3H_4O + O = C_3H_4O_2,$$

вторая—изъ альдегида своего, находящагося готовымъ въ летучемъ маслѣ римской ромашки (Anthemis nobilis). Окисленіе акролеина въ акриловую кислоту совершается всего лучше дѣйствіемъ окиси серебра, которая, при этомъ, возстановляется. Изъ остальныхъ кислотъ этаго ряда, случай искуственнаго образованія, чистою реакціею, представляютъ кислоты *пиротеребиновая* и *камфолевая*. Первая происходитъ распаденіемъ двуосновной теребиновой кислоты при нагрѣваніи:

$$\underset{\text{теребиновая кислота}}{C_7H_{10}O_4} = C_6H_{10}O_2 + CO_2,$$

вторая—дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей при возвышенной температурѣ на обыкновенную (*лавровую*) камфору.

Образованіе это представляетъ случай присоединенія воды:

лавровая камфора

$$C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O_2.$$

Остальныя изъ упомянутыхъ выше кислотъ находятся готовыми въ природѣ, и всѣхъ болѣе распространена изъ нихъ кислота олеиновая, которой трехкислотный глицеридъ $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\3(C_{18}H_{33}O)\end{matrix}\right\}O_3$, такъ называемый *олеинъ* или *тріолеинъ*, составляетъ жидкую часть значительнаго большинства жировъ, какъ растительыыхъ, такъ и животныхъ. За тѣмъ, *ангеликовая* кислота находится въ корнѣ *ангелики* (Angelica Archangelica), въ корнѣ *сумбулъ* и также въ маслѣ кротоновомъ, вмѣстѣ съ *кротоновой кислотой*, а въ видѣ сложнаго эфира (*пейцеданина*, см. § 147) встрѣчается въ пейцеданѣ. *Гипогейная (физетоловая)* кислота открыта въ головномъ жирѣ кашелота и, вмѣстѣ съ арахиновой (см. § 171),—въ земляныхъ орѣхахъ, а *эруковая*—въ сѣмянахъ горчицы. Сказанное выше о неполной аналогіи описываемыхъ кислотъ, гомологичныхъ по составу, подтверждается отчасти и ихъ свойствами физическими и химическими. Акриловая кислота жидка, безцвѣтна, удобно смѣшивается съ водою, пахнетъ сходно съ уксусной кислотой и кипитъ нѣсколько выше 100°, улетучиваясь безъ разложенія. Кротоновая кислота, получаемая изъ кротоноваго масла, жидка и не застываетъ при—7°, а приготовленная изъ ціанистаго аллила—тверда, кристаллична и плавится около 72°. Будутъ ли это два изомерныя видоизмѣненія или жидкое состояніе первой условливается примѣсями,—вопросъ еще не разрѣшенный. Ангеликовая кислота кристаллична, плавится при 45° и кипитъ при 191°. Пиротеребиновая кислота жидка, маслообразна, кипитъ при 210°, гипогейная—плавится около 35°, ея изомеръ—кислота гаидиновая—около +38°, олеиновая—при +14° и застываетъ опять при +4°, а изомерная съ нею кислота элайдиновая плавится при +43°. Олеиновая и гипогейная кислоты не улетучиваются безъ разложенія, и даютъ, при нагрѣваніи, двуатомную двуосновную кислоту *себа-*

циновую $C_{10}H_{18}O_4$ (см. § 186), а элайдиновая кислота можетъ возгоняться. Олеиновая кислота обладаетъ еще способностью поглощать кислородъ воздуха и измѣняться при этомъ. Азотная кислота при кипяченіи разлагаетъ её, образуя различныя двуатомныя двуосновныя кислоты ряда $CnH_{2}n_{-2}O_4$ (янтарную кислоту и ея гомологи) и, также, одноатомныя жирныя летучія кислоты. Непредѣльность описываемыхъ кислотъ выражается въ способности, доказанной для нѣкоторыхъ изъ нихъ, прямо соединяться, а именно: акриловая кислота можетъ, при дѣйствіи амальгамы натрія, присоединять H_2 и переходить въ пропіоновую (Linnemann); ангеликовая и элайдиновая кислоты присоединяютъ къ себѣ прямо Br_2 (Burg, Jaffé). Происходящія бромистыя соединенія опять легко теряютъ бромъ подъ вліяніемъ натрія. Замѣчательно, что олеиновая кислота (изомерная съ элайдиновой) не соединяется съ бромомъ, а даетъ, по видимому, особые сложные продукты замѣщенія.

Что касается солей этихъ кислотъ, то для акриловой кислоты довольно характеристичны серебряная и свинцовая соли.—Первая имѣетъ видъ кристаллическаго порошка, чернѣетъ довольно быстро подъ вліяніемъ свѣта или при нагрѣваніи въ растворѣ, и обладаетъ способностью, если ее нагрѣваютъ въ сухомъ видѣ, разлагаться съ легкимъ взрывомъ, отдѣляя желтые пары и оставляя рыхлую массу металлическаго серебра. Акрилокислый свинецъ кристаллизуется въ тонкихъ перепутанныхъ шелковистыхъ иглахъ.—Олеинокислая соль натрія, вмѣстѣ съ такими же солями кислотъ пальмитиновой и стеариновой, находится въ составѣ обыкновеннаго (твердаго) мыла. Олеинокислый свинецъ характеризуется растворимостію въ эфирѣ—свойство, которымъ пользуются для его отдѣленія отъ свинцовыхъ солей, упомянутыхъ твердыхъ жирныхъ кислотъ, и для приготовленія олеиновой кислоты въ чистомъ состояніи.—

Непредѣльныя одноатомныя кислоты $CnH_{2}n_{-4}O_2$.

174. Въ гомологичномъ рядѣ кислотъ $CnH_{2}n_{-4}O_2$ извѣстны только нѣкоторые отдѣльные члены, но и тѣ, вообще, мало изслѣдованы. Ни одна изъ этихъ кислотъ не получена синтезомъ, а случай изомеріи, напоминающей отношеніе между олеиновой и элайдиновой кисло-

той, открытъ только для простѣйшей изъ извѣстныхъ здѣсь кислотъ $C_6H_8O_2$, т. е. для члена, соотвѣтствующаго, по количеству углерода, кислотѣ капроновой. Формула эта принадлежитъ кислотѣ *парасорбиновой*—веществу маслообразному, кипящему при 221°, болѣе плотному, нежели вода,—и кислотѣ *сорбиновой*, которая кристаллизуется въ длинныхъ иглахъ, растворяется мало въ холодной водѣ, довольно легко—въ кипячей, легко—въ алкоголѣ и эфирѣ, и, въ сухомъ состояніи, плавится около 134°. Парасорбиновая кислота получается перегонкою изъ сока незрѣлыхъ ягодъ рябины (Sorbus aucuparia), а сорбиновая кислота образуется изъ парасорбиновой, при нагрѣваніи ея съ твердымъ ѣдкимъ кали, или съ крѣпкой сѣрной кислотой, а также—при продолжительномъ кипяченіи съ концентрированной соляной кислотой.

Другой членъ этаго ряда, кислота *бензолеиновая* $C_7H_{10}O_2$—жидкое тѣло, тяжеле воды, обладающее непріятнымъ запахомъ, напоминающимъ валеріановую кислоту—получается присоединеніемъ выдѣляющагося водорода (при дѣйствіи амальгамы натрія и воды) къ кислотѣ бензойной $C_7H_6O_2$ (Kolbe, Herrmann). Та же формула, $C_7H_{10}O_2$, приписывается кислотѣ, названной *гидробензойною* (Otto), полученной, въ видѣ только соли, особыми превращеніями изъ кислоты гиппуровой—вещества, содержащаго азотъ. Бензолеиновая и гидробензойная кислоты представляютъ, быть можетъ, одно и тоже тѣло.

Могущая относится сюда же кислота *камфиновая* $C_{10}H_{16}O_2$, существованіе которой еще требуетъ подтвержденія, образуется, по предположенію Berthelot, вмѣстѣ съ борнеоломъ, изъ лавровой камфоры, при дѣйствіи ѣдкаго кали (см. § 138). Къ борнеолу эта кислота должна относится такъ, какъ, вообще, одноатомныя предѣльныя кислоты относятся къ своимъ алкоголямъ.—

Наконецъ, къ этому же ряду можетъ быть причислена, по эмпирическому составу, кислота *линолеиновая*, если формула $C_{16}H_{28}O_2$, которую даютъ ей, справедлива. Глицеридъ ея находится, вмѣсто олеиновой кислоты, въ маслѣ льняномъ и, вообще, въ высыхающихъ маслахъ.—

Что касается непредѣльныхъ кислотъ $C_nH_{2n-6}O_2$, то онѣ, какъ и соотвѣтствующіе имъ алкоголи, почти еще

совсѣмъ не извѣстны. Судя по эмпирической формулѣ, сюда могла бы отнестись кислота *теребентиловая* $C_8H_{10}O_2$, получаемая пропусканіемъ паровъ терпина чрезъ нагрѣтую смѣсь извести и ѣдкаго натра. Вещество это бѣло, кристаллично, плавится при 90°, способно улетучиваться почти не разлагаясь, и мало растворяется въ холодной водѣ.

Непредѣльныя (ароматическія) кислоты $C_nH_{2n-8}O_2$.

175. Кислоты $C_nH_{2n-8}O_2$, совершенно также, какъ углеводороды и алкоголи равной съ ними непредѣльности, являются, по своимъ превращеніямъ, аналогами кислотъ одноатомныхъ предѣльныхъ и, отличаясь значительною прочностью, обнаруживаютъ большую способность подвергаться замѣщеніямъ.—Само собою разумѣется, что теоретически-возможный простѣйшій членъ этаго ряда долженъ былъ бы заключать C_5 (ср. § 74) въ частицѣ, но и онъ еще не извѣстенъ такъ, что простѣйшимъ членомъ будетъ здѣсь кислота *колловая* $C_6H_4O_2$, съ ея изомеромъ (если вѣрны наблюденія) *феноиновой* кислотой, за которыми идутъ по порядку кислота *бензойная (росноладанная)* $C_7H_6O_2$, кислоты *альфатолуиловая (изотолуиловая)* и *бетатолуиловая (толуиловая)* $C_8H_8O_2$, изомерныя между собою, кислота *гомотолуиловая (кумоиловая)* $C_9H_{10}O_2$, кислота *куминовая* $C_{10}H_{12}O_2$ и *гомокуминовая* $C_{11}H_{14}O_2$, а наиболѣе сложнымъ, извѣстнымъ нынѣ, членомъ ряда будетъ кислота *сикоцериловая* $C_{18}H_{28}O_2$, съ которою, если сдѣланныя наблюденія (Норре) вѣрны, изомерна кислота *аксиновая* (находящаяся въ жирѣ особой породы коккусовъ), отличающаяся жидкимъ состояніемъ при обыкновенной температурѣ и, вообще, по свойствамъ, уклоняющаяся отъ ароматическихъ кислотъ.

По тѣмъ фактамъ, которыми обладаетъ нынѣ наука, еще трудно рѣшить, которые именно изъ этихъ изомерныхъ членовъ будутъ дѣйствительно аналогичны между собою, и это—тѣмъ болѣе, что для каждой формулы есть здѣсь, вѣроятно, возможность существованія не двухъ только, а многихъ изомеровъ. Изъ числа извѣстныхъ кислотъ ближе одна къ другой по свойствамъ будутъ кислоты бензойная, толуиловая и куминовая.

Что касается случаевъ синтетическаго образованія

кислотъ этаго ряда, то извѣстно только, что нѣкоторыя изъ нихъ, аналогично предѣльнымъ кислотамъ, могутъ быть приготовлены изъ соотвѣтствующихъ ціанистыхъ соединеній. Этотъ способъ образованія указываетъ, что въ бензойной кислотѣ и также, вѣроятно, въ ея гомологахъ, находятся углеводородныя группы, представляющія не нормальные алкогольные радикалы, а радикалы феноловъ. Въ самомъ дѣлѣ, бензойная кислота можетъ быть, такимъ образомъ, приготовлена изъ ціанистаго фенила, между тѣмъ какъ ціанистый бензилъ (радикалъ бензильнаго радикала, дающаго окисленіемъ бензойную кислоту) даетъ не толуиловую (бетатолуиловую), а изотолуиловую (альфатолуиловую) кислоту.—Подобной же реакціей получена изъ ціанистаго толила (C_8H_9,Cy) кислота $C_9H_{10}O_2$ (Cannizzaro), а изъ ціанистаго кумила ($C_{10}H_{11}$Cy) приготовлена кислота *гомокуминовая* (Rossi). Замѣчательный синтетическій случай образованія радикала бензойной кислоты, вполнѣ аналогичный происхожденію уксусной кислоты, представляетъ дѣйствіе фосгена (хлорокиси углерода) на бензолъ (Гарничъ-Гарницкій):

$$C_6H_6 + COCl_2 = \overset{\text{хлористый бензоилъ}}{\begin{cases} C_6H_5 \\ COCl \end{cases}} + HCl.$$

Получаемый, такимъ образомъ, хлорангидридъ бензойной кислоты легко превратить въ нее водою. Чистой, но не синтетической реакціей—окисленіемъ соотвѣтствующихъ алкоголей или альдегидовъ (см. ниже)—получены кислоты бензойная, куминовая и сикоцериловая. Бензойная кислота образуется еще превращеніемъ двуатомной салициловой кислоты $C_7H_6O_3$ пяти-хлористымъ фосфоромъ въ хлорангидридъ $C_7H_4OCl_2$, который, при обработкѣ водою, даетъ моноохлоренную кислоту $C_7H_5ClO_2$, переходящую дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода въ $C_7H_6O_2$. Гомолотолуиловая кислота—неизвѣстно тожественная или изомерная съ образующейся изъ ціанистаго толила—приготовлена присоединеніемъ водорода къ кислотѣ болѣе непредѣльной *коричной* или *циммтовой* $C_9H_8O_2$. (Schmitt, Erlenmeyer, Поповъ). Далѣе, многіе изъ этихъ кислотъ

образуются еще при окисленіи ароматическихъ углеводородовъ, или ихъ производныхъ. Этимъ путемъ получены, напр. кислоты: феноиновая изъ бензола, бензойная изъ толуола и эфил-фенила (Fittig, см. § 115). толуиловая изъ цимола (Noad) и (дѣйствіемъ азотной кислоты) изъ ксилола (Beilstein).—

Кислоты этаго ряда иногда получаются, кромѣ того, окисленіемъ нѣкоторыхъ веществъ азотистыхъ значительной сложности, напр. бѣлка и клея. Этимъ именно способомъ приготовлена впервые колловая кислота, образующаяся здѣсь вмѣстѣ съ бензойной и, быть можетъ также,—съ высшими гомологами.—

Наконецъ, нѣкоторыя кислоты описываемаго ряда встрѣчаются въ готовомъ состояніи въ природѣ, въ видѣ свободномъ или въ соединеніяхъ. Особенно распространена изъ нихъ—бензойная (росноладанная) кислота, присутствующая въ бензойной смолѣ (росномъ ладонѣ), въ толуанскомъ бальзамѣ, въ смолѣ называемой драконовой кровью и проч. Она находится иногда также въ мочѣ травоядныхъ, а особое азотистое амидное соединеніе, такъ называемая гиппуровая кислота—вещество заключающее радикалъ бензойной кислоты и легко дающее её—представляетъ постоянную составную часть этой мочи. Есть также не мало веществъ природныхъ, дающихъ простыми превращеніями кислоту бензойную или ея гомологи: летучее масло горькаго миндаля представляетъ, напр., бензойный альдегидъ, а кислородная часть летучихъ маслъ римскаго тмина и водяной цикуты—куминовой альдегидъ.

Физическія и химическія свойства кислотъ $CnH_{2}n-_{8}O_{2}$.

176. Непредѣльныя ароматическія кислоты $CnH_{2}n-_{8}O_{2}$ характиризуются вообще способностью кристаллизоваться легко, посредствомъ возгонки или изъ растворовъ, въ бѣлыхъ, рыхлыхъ, игольчатыхъ или пластинчатыхъ кристаллахъ. Всѣ онѣ трудно-растворимы въ холодной водѣ, и довольно легко въ кипящей,—легко въ алкоголѣ и эфирѣ. Кипящій, насыщенный водяной растворъ, при охлажденіи, обыкновенно застываетъ въ кристаллическую массу, и, передъ началомъ кристаллизаціи, нерѣдко дѣлается молочнымъ, непрозрачнымъ. Большинство этихъ кислотъ плавится выше 100°, но, не смотря на то, при кипяченіи съ водою, не растворившаяся часть ихъ часто

можетъ расплавляться подъ растворомъ въ маслообразную жидкость. Кислоты эти, вообще, улетучиваются безъ разложенія, образуя паръ, вызывающій, при вдыханіи его, кашель. Изомерныя видоизмѣненія этихъ кислотъ отличаются другъ отъ друга, то различной плавкостью или растворимостью, то различнымъ наружнымъ видомъ своихъ кристалловъ и различными свойствами, образуемыхъ ими солей.

Что касается до химическихъ отношеній ароматическихъ кислотъ, то онѣ, вообще, обнаруживаютъ довольно сильныя кислыя свойства, легко образуютъ соли и разлагаютъ соли углекислыя, вытѣсняя углекислоту.—Соли щелочныхъ металловъ и ароматическихъ кислотъ вообще довольно легко растворимы и могутъ кристаллизоваться; соли металловъ землисто-щелочныхъ и различныхъ тяжелыхъ металловъ обыкновенно трудно растворимы или не растворимы почти вовсе.

Особенную склонность обнаруживаютъ ароматическія кислоты, какъ выше замѣчено, къ замѣщеніямъ: не только хлоръ и бромъ даютъ съ ними продукты большаго или меньшаго охлоренія, но и крѣпкая азотная кислота легко ихъ нитруетъ.—Замѣчательно также, что здѣсь встрѣчается случай прямаго раскисленія: бензойная кислота, дѣйствіемъ амальгамы натрія, превращается, частію, въ бензойный альдегидъ, который, далѣе, переходитъ въ бензильный алкоголь, частію—въ бензолеиновую кислоту. Замѣчательно еще различіе, обнаруживаемое изомерными толуиловыми кислотами, при окисленіи. При дѣйствіи смѣси двухромокислаго калія и сѣрной кислоты, альфа-толуиловая кислота даетъ масло горькихъ миндалей и бензойную кислоту (Strecker и Möller), а бета-толуиловая кислота превращается въ (двуатомную двуосновную) терефталевую кислоту (Beilstein) (*) подобно тому, какъ бутириновая въ янтарную:

толуиловая кислота — терефталевая кислота

$$C_8H_8O_2+O_3=C_8H_6O_4+H_2O.$$

(*) Это послѣднее превращеніе, вмѣстѣ съ образованіемъ толуиловой кислоты окисленіемъ ксилола, объясняетъ почему ксилолъ, съ смѣсью двухромокислаго калія и сѣрной кислоты, даетъ терефталевую кислоту (ср. § 115).—

Другіе случаи разложенія этихъ кислотъ, вообще, аналогичны превращеніямъ кислотъ одноатомныхъ предѣльныхъ: при сухой перегонкѣ со щелочами, онѣ теряютъ CO_2 и даютъ углеводороды C_nH_{2n-6} (см. § 114), при сухой перегонкѣ нѣкоторыхъ солей ихъ, получаются соотвѣтствующіе кетоны (напр. изъ бензойнокислаго кальція происходитъ, такъ называемый, бензофенонъ $\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C\,O \\ C_6H_5 \end{matrix}\right.$, ср. § 114), а при прегонкѣ смѣси тѣхъ же солей съ солью муравейной, происходятъ альдегиды.—Стремленіе къ распаденію на углеводородъ и углекислоту, у ароматическихъ кислотъ, по видимому, больше, чѣмъ у кислотъ предѣльныхъ: бензойная кислота, напр., распадается даже безъ содѣйствія щелочи, при пропусканіи ея паровъ чрезъ раскаленную трубку, на бензолъ и углекислоту.

Непредѣльныя кислоты $C_nH_{2n-10}O_2$.

177. Между кислотами $C_nH_{2n-10}O_2$ изслѣдована преимущественно только одна кислота *коричная* или *цимм-товая* $C_9H_8O_2$. Къ кислотамъ предыдущаго непредѣльнаго ряда это вещество относится также, какъ нѣкоторыя кислоты $C_nH_{2n-2}O_2$ (акриловая кислота и проч.) къ кислотамъ предѣльнымъ $C_nH_{2n}O_2$. Въ самомъ дѣлѣ, коричная кислота не только обладаетъ способностью, подобно напр. акриловой кислотѣ, легко присоединять 2 одноатомныхъ пая и переходить къ типу $C_nH_{2n-8}O_2$ (съ бромомъ она даетъ дибромогомотолуиловую кислоту $C_9H_8Br_2O_2$), но производитъ также, при дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали, съ выдѣленіемъ водорода, бензойную и уксусную кислоты:

$$C_9H_8O_2 + 2KHO = C_7H_5KO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2.$$

На оборотъ, коричная кислота можетъ быть приготовлена и синтетически изъ этихъ двухъ группъ. Такъ, она образуется (Гарничъ—Гарницкій), если на бензойнокислый баритъ дѣйствуетъ *хлористый ацетенъ* C_2H_3Cl (изомеръ хлористаго винила, получаемый дѣйствіемъ хлорокиси углерода на уксусный альдегидъ). При этомъ, замѣщенію подвергается, собственно говоря, металлъ, соединенный съ углеродомъ радикала только посредствен-

но, чрезъ пай кислорода—

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Ba\end{matrix}\right\}O+C_2H_3Cl=\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O+BaCl\quad,$$

и долженъ былъ бы произойти особый коричнокислый эфиръ, но такъ какъ въ коричной кислотѣ всѣ паи угля непосредственно соединены между собою, то надобно принять, что, вслѣдъ за тѣмъ, одинъ пай водорода изъ радикала и группа C_2H_3 мѣняются своими мѣстами такъ, что изъ $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$ происходитъ коричная кислота $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$ (*). Такъ какъ коричная кислота можетъ быть получена окисленіемъ своего альдегида (летучаго масла корицы), а альдегидъ этотъ можетъ быть приготовленъ синтетически изъ бензойнаго альдегида и хлорангидрида уксусной кислоты (Bertagnini), то синтезъ коричной кислоты возможенъ еще и этимъ путемъ. Коричная кислота можетъ также быть получаема окисленіемъ соотвѣтствующаго ей алкоголя, коричнокислый сложный эфиръ котораго находится, въ готовомъ состояніи, въ природѣ (см. § 141).—Наконецъ, коричная кислота, кромѣ нахожденія въ только-что упомянутомъ сложномъ эфирѣ, заключается еще въ перувіанскомъ бальзамѣ, въ видѣ сложнаго эфира бензильнаго алкоголя (коричнокислаго бензила, *циннамеина.*) По наружному виду и, вообще, по физическимъ свойствамъ, коричная кислота сходна съ бензойной и ея гомологами. Подобно имъ, и при тѣхъ же условіяхъ, она можетъ разлагаться на углекислоту и циннамолъ или стиролъ (см. § 116).—

Съ коричной кислотой изомерна *атроповая* кислота, отличающаяся низшей точкой плавленія и происходящая распаденіемъ алкалоида *атропина,* при содѣйствіи воды (Kraut) подъ вліяніемъ барита.—

(*) Подобный же обмѣнъ предполагаетъ образованіе бромовалеріановой или бромобензойной кислоты, дѣйствіемъ брома на валеріанокислое (Бородинъ) и на бензойнокислое серебро (Peligot).

Наиболѣе сложнымъ членомъ этаго непредѣльнаго ряда является, по эмпирическому составу, кислота *сильвиновая* $C_{20}H_{30}O_2$, получаемая изъ колофони (и, быть можетъ, находящаяся готовою въ ней)—смолы различныхъ хвойныхъ. Сильвиновая кислота бѣла, кристаллична и не растворима въ водѣ.

б.) Двуатомныя кислоты или дигидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1.) Двуатомныя одноосновныя кислоты.

Двуатомныя одноосновныя, предѣльныя кислоты, вообще. Ихъ изомерія.

178. Самое обозначеніе кислотъ этихъ именемъ двуатомныхъ одноосновныхъ предѣльныхъ—уже указываетъ на ихъ общую формулу. Изъ двухъ водяныхъ остатковъ, одинъ находится здѣсь въ соединеніи съ окисленнымъ углемъ (въ группѣ $(CO,HO)' = \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, см. § 162), другой—съ группой углеводородной. Очевидно, что углеводородная группа, насыщаемая, съ одной стороны, водянымъ остаткомъ, съ другой—группой $\left(\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$, должна быть двуатомна т. е. представлять углеводородъ ряда C_nH_{2n}. Итакъ, общая формула двуатомныхъ одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ будетъ:

$$C_nH_{2n}O_3\text{, или подробнѣе: }\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_nH_{2n}\end{matrix}\right\}O.\\\left.\begin{matrix}C\,O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

Первая (эмпирическая) формула отличается отъ общей формулы одноатомныхъ предѣльныхъ кислотъ только лишнимъ паемъ кислорода. Вторая (раціональная) формула позволяетъ a priori сдѣлать заключенія о химическихъ отношеніяхъ описываемыхъ кислотъ—заключенія, вполнѣ оправдываемыя фактами. Во первыхъ, ясно, что опредѣленныя превращенія, свойственныя гидратамъ и условливаемыя присутствіемъ водяныхъ остатковъ, могутъ являться у этихъ кислотъ, какъ и у двуатомныхъ

алкоголей, въ двухъ степеняхъ: замѣщенію можетъ подвергаться одинъ пай воднаго водорода или оба пая этаго водорода,—одинъ водяной остатокъ или оба водяные остатки. Но такъ какъ эти водяные остатки не равнокачественны (ср. § 45), то въ тѣхъ случаяхъ, когда одинъ только изъ нихъ принимаетъ участіе въ извѣстномъ превращеніи, не все равно, относится ли это превращеніе къ тому или другому водяному остатку, другими словами: два тѣла, изъ которыхъ одно произошло на счетъ опредѣленнаго измѣненія алкогольнаго водянаго остатка, другое—на счетъ такого же измѣненія кислотнаго водянаго остатка, должны быть не тожественны, а только изомерны между собою. Въ самомъ дѣлѣ, здѣсь могутъ существовать, напр., вообще два изомера (гдѣ R' обозначаетъ одноатомный пай или радикалъ):

$$\left.\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} C_nH_{2n} \\ CO \end{matrix}\right. \\ R' \end{matrix}\right. \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \quad \text{и} \quad \begin{matrix} R \\ \left\{\begin{matrix} C_nH_{2n} \\ CO \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \quad \text{и т. п.—}$$

Первый изомеръ, не содержащій кислотнаго водорода будетъ лишенъ кислыхъ свойствъ, между тѣмъ какъ во второмъ онѣ сохранятся. Далѣе, понятно, что описываемыя кислоты способны подвергаться, съ одной стороны, реакціямъ, свойственнымъ алкоголямъ, съ другой—превращеніямъ, характеризующимъ кислоты. Водяной остатокъ въ алкоголяхъ замѣщается, напр., бромомъ, при дѣйствіи бромоводорода, между тѣмъ какъ для кислотъ этой реакціи не только не существуетъ, но, напротивъ, галоидангидриды ихъ (гдѣ галоидъ вступилъ вмѣсто (HO)' и слѣдовательно соединенъ съ окисленнымъ углемъ) разлагаются съ водою, образуя кислоту и галоидоводородъ. Также и въ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотахъ, при дѣйствіи HBr, замѣщается одинъ только алкогольный водяной остатокъ бромомъ; если же, какими либо средствами, получился галоидангидридъ двуатомной одноосновной кислоты, въ которомъ оба водяные остатка замѣщены галоидомъ, то, съ водою, этотъ галоидангидридъ выдѣляетъ только пай галоида, соединенный съ окислен-

нымъ углемъ, принимая вмѣсто него водяной остатокъ.— Алкоголи, обработанные галоидангидридомъ кислотнаго радикала, даютъ сложные эфиры, т. е. вымѣниваютъ водородъ своего водянаго остатка на радикалъ кислоты; точно тоже дѣлается, и при тѣхъ же условіяхъ, съ алкогольнымъ водородомъ кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ (и, вообще—кислотъ, въ которыхъ содержатся алкогольные водяные остатки, или, что все равно, въ которыхъ атомность превышаетъ основность).—Далѣе, алкоголи вымѣниваютъ свой водный водородъ на щелочные металлы, при дѣйствіи металла въ свободномъ состояніи, а кислоты—и при дѣйствіи окисловъ; также и въ описываемыхъ кислотахъ, кислотный водородъ замѣщается металломъ (образуются соли) дѣйствіемъ окисловъ, а алкогольный—только дѣйствіемъ щелочнаго металла тогда, когда кислотный уже замѣстился и т. д.

Изомерія описываемыхъ кислотъ, очевидно, можетъ зависѣть отъ изомеріи углеводородныхъ группъ C_nH_{2n} (см. § 108), а въ нѣкоторыхъ случаяхъ, при не симметричномъ строеніи этихъ группъ,—и отъ различнаго размѣщенія (HO) и (CO,HO) относительно паевъ, содержащагося въ этихъ группахъ, углерода. Возможность изомерныхъ случаевъ, въ рядѣ углеводородовъ C_nH_{2n}, начинается ранѣе, чѣмъ въ рядѣ предѣльныхъ углеводородовъ, а именно—съ члена C_2H_4, для котораго мыслимы два изомерныя видоизмѣненія, между тѣмъ какъ для C_3H_6 являются возможными 4 случая изомеріи. Дѣйствительно извѣстны двѣ изомерныя кислоты $C_3H_6O_3 = \left\{\begin{matrix} H \\ C_2H_4 \\ C\ O \\ H \end{matrix}\right. \begin{matrix} \}O \\ \}O \end{matrix}$, изъ которыхъ въ одной $C_2H_4 = \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right.$, въ другой $C_2H_4 = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix}\right.$.

Для болѣе сложнаго гомолога—кислоты $\left\{\begin{matrix} H \\ C_3H_6 \\ C\ O \\ H \end{matrix}\right. \begin{matrix} \}O \\ \}O \end{matrix} = C_4H_8O_3$ существуютъ, какъ кажется, на самомъ дѣлѣ, четыре изомера извѣстные нынѣ; но теоретически возможнымъ является здѣсь и большее число изомеровъ. Кромѣ раз-

личія, условливаемаго различіемъ химическаго строенія группы C_3H_6, здѣсь мыслимы случаи изомеріи (вѣроятно, весьма тонкой) и при одинаковомъ ея строеніи. Напр., если $C_3H_6 = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\right.$, то, при такомъ строеніи углеводородной группы, возможны двѣ кислоты (ср. §. 164):

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH\,(HO) \\ CH_2(CO,HO) \end{matrix}\right. \quad и \quad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH\,(CO,HO) \\ CH_2(HO) \end{matrix}\right. .$$

Что касается до болѣе простаго члена ряда—кислоты $C_2H_4O_3 = \left.\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ то она, очевидно, не будетъ имѣть изомеровъ (*), Эта послѣдняя кислота должна представлять возможно-простѣйшую *двуатомную одноосновную* кислоту. Въ самомъ дѣлѣ, въ еще болѣе простомъ, самомъ низшемъ членѣ ряда съ формулой $CH_2O_3 = \begin{matrix} H \\ CO \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \\ \}O \end{matrix}$ оба водяные остатки должны быть кислы, какъ соединенные съ окисленнымъ углемъ и, слѣдовательно, вещество это, если бы оно существовало, было бы не аналогомъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ по свойствамъ и по химическому строенію, а только гомологомъ ихъ по *эмпирической* формулѣ. Формула CH_2O_3 дѣйствительно представляетъ гидратную угольную кислоту, которая, какъ видно изъ ея производныхъ, двуосновна, но которая са-

---

(*) Изомеровъ ея до сихъ поръ не открыто, а если бы они были найдены и оказались бы двуатомными *одноосновными* кислотами, то это былъ бы аргументъ въ пользу различія единицъ сродства. Мыслимъ, правда. случай химическаго строенія $\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \}O \\ \}O \end{matrix} = C_2H_4O_3$, но это вещество должно бы содержать два равнокачественныхъ водяныхъ остатка (ср. примѣчаніе § 164).

мостоятельно не существуетъ такъ, что во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ она могла бы образоваться, являются продукты ея распаденія—вода и угольный ангидридъ CO_2, называемый обыкновенно углекислотой.—

Двуатомныя одноосновныя кислоты могутъ быть разсматриваемы, какъ продукты замѣщенія пая водорода въ одноатомныхъ кислотахъ (въ находящейся въ нихъ группѣ C_nH_{2n+1}) водянымъ остаткомъ, а такъ какъ, вообще, отъ одного и того же углеводорода—такого, въ которомъ не всѣ водородные паи распредѣлены одинаково относительно угля—могутъ происходить замѣщенныя производныя, различныя смотря потому тотъ или другой пай водорода замѣстился (см. § 120), и такъ какъ подобныя производныя, при обратномъ превращеніи въ углеводородъ, должны давать всѣ одно и то же вещество, то понятно, что должны существовать, между прочимъ, такія изомерныя видоизмѣненія двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ, которыя, при замѣщеніи алкогольнаго водянаго остатка водородомъ будутъ производить одну и ту же одноатомную кислоту.—

Способы образованія двуатомныхъ одноосновныхъ предѣльныхъ кислотъ.

179. Различные способы образованія описываемыхъ кислотъ, частію синтетическіе, частію такіе, гдѣ онѣ происходятъ чистыми реакціями изъ веществъ, содержащихъ равное съ ними количество угля въ частицѣ, позволяютъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, съ достаточной вѣроятностью судить о ихъ химическомъ строеніи.—

Случай синтетическаго образованія, аналогичный происхожденію одноатомныхъ кислотъ изъ ціанистыхъ соединеній, имѣетъ мѣсто для кислоты $C_3H_6O_3$ изъ ціангидрина (аналогичнаго съ хлоргидриномъ или первымъ хлорангидридомъ) эфилгликола, посредствомъ дѣйствія щелочи (Wislicenus):

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4,Cy \\ H \end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\}O \\ CN \end{matrix}\right. \text{ даетъ } \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix} C\ O \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right.$$

Кислота, такимъ образомъ происходящая, представляетъ изомерное видоизмѣненіе, извѣстное подъ названіемъ *парамолочной (мясно-молочной, эфилено-молочной)*

кислоты, и содержитъ, очевидно, группу C_2H_4 того химическаго строенія, какое было въ эфилгликолѣ т. е.—эфиленъ, представляющій, по всей вѣроятности, $\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}$ (см. § 108). Если же, въ образованіи кислоты того же состава, учавствовала группа C_2H_4, содержащаяся въ уксусномъ альдегидѣ, изомерная съ эфиленомъ (см. § 121) и имѣющая, вѣроятно, химическое строеніе $\begin{cases}CH_3\\CH\end{cases}$, то получается собственно такъ называемая *молочная (оксипропіоновая, эфилидено-молочная* кислота, молочная кислота броженія). Синтезъ послѣдней имѣетъ мѣсто при взаимнодѣйствіи уксуснаго альдегида и синеродистоводородной (синильной) кислоты CNH, въ присутствіи кислоты соляной (Wislicenus):

$$C_2H_4O + CNH + HCl + 2H_2O = C_3H_6O_3 + NH_4Cl.$$

Та же молочная кислота получается дѣйствіемъ азотистой кислоты на аланинъ—амидное соединеніе кислоты молочной $\left.\begin{matrix}H_2\\ \begin{cases}C_2H_4\\C\ O\end{cases}\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix}$, происходящее синтетически изъ альдегид-амміака $C_2H_7NO = C_2H_4O + NH_3$ и синильной кислоты. Эти способы происхожденія ясно указываютъ на различіе въ химическомъ строеніи обѣихъ молочныхъ кислотъ.—Послѣдній синтетическій способъ образованія прилагается и къ кислотѣ *лейциновой* $C_6H_{12}O_3$.

Способомъ, соотвѣтствующимъ предпослѣднему изъ упомянутыхъ, получается изомерное видоизмѣненіе кислоты $C_4H_8O_3$, извѣстное подъ названіемъ *ацетоновой*, при дѣйствіи синильной и соляной кислоты на ацетонъ C_3H_6O (кетонъ уксусный кислоты) (Städeler). Такъ какъ химическое строеніе ацетона соотвѣтствуетъ формулѣ $\begin{cases}CH_3\\CO\\CH_3\end{cases}$, то можно съ вѣроятностью принять, что углеводородная группа въ ацетоновой кислотѣ будетъ $\left(C\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\right)''$.

Чистой, но не синтетической реакціей, происходятъ, далѣе, описываемыя кислоты, чрезъ замѣщеніе пая водорода въ одноатомныхъ кислотахъ водянымъ остаткомъ. Замѣщеніе это совершается дѣйствіемъ щелочей на монохлоренныя или монообромленныя производныя одноатомныхъ кислотъ.—Такимъ образомъ, уксусная кислота даетъ монохлороуксусную кислоту и гликоловую кислоту:

уксусная кислота	монохлороуксусная кислота	гликоловая кислота
$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ \left.\begin{array}{l} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$	$\left\{\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \left.\begin{array}{l} C\,O \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$	$\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} H \\ CH_2 \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$;

отъ пропіоновой кислоты можно перейти, такимъ образомъ, къ одной изъ молочныхъ, отъ бутириновой—къ такъ называемой *оксибутириновой* кислотѣ (Friedel и Machuca), изомерной, или, быть можетъ, тожественной съ *ацетоновой*.—Такъ какъ монохлоропропіоновая кислота можетъ быть получена синтетически изъ эфилена и хлорокиси углерода (фосгеноваго газа) $COCl_2$ (Lippmann), а именно реакціями:

хлорангидридъ кислоты хлоропропіоновой или молочной

$$C_2H_4 + COCl_2 = C_3H_4OCl_2$$

хлоропропіоновая кислота

$$C_3H_4OCl + H_2O = \left.\begin{array}{c} C_3H_4ClO \\ H \end{array}\right\} O + HCl,$$

то кислота $C_3H_6O_3$ можетъ быть, такимъ образомъ, приготовлена синтетически. Въ этой реакціи происходитъ парамолочная кислота, и это обстоятельство служитъ новымъ ручательствомъ въ томъ, что въ ней присутствуетъ эфиленъ съ его химическимъ строеніемъ.—

Образованіе синтетическое, обнаруживающее, впрочемъ, химическое строеніе съ меньшею ясностью, чѣмъ описанные способы, имѣетъ мѣсто для молочной кислоты, при одновременномъ дѣйствіи натрія и углекислоты на

эфильный алкоголь (Catton):

$$C_2H_6O+CO_2=C_3H_6O_3.$$

Молочная кислота, разумѣется, получается здѣсь въ видѣ натріевой соли.—Если такой способъ образованія молочной кислоты, аналогичный съ открытыми также Catton'омъ для нѣкоторыхъ одноатомныхъ кислотъ, дѣйствительно имѣетъ мѣсто, то, безъ сомнѣнія, и гомологи молочной могутъ быть приготовлены соотвѣтствующими реакціями. Далѣе, нѣкоторыя кислоты описываемаго ряда получены окисленіемъ двуатомныхъ алкоголей (Wurtz, см. § 142). Изъ эфилгликола приготовлена, этимъ путемъ, гликоловая кислота, изъ пропилгликола—молочная, изъ бутилгликола, какъ кажется,—бутилактиновая кислота. Изъ гликоловъ болѣе сложныхъ (представляющихъ, быть можетъ, псейдогликолы), соотвѣтствующихъ кислотъ, до сихъ поръ, получить не удалось; въ самомъ дѣлѣ, изъ амилгликола, при окисленіи слабой азотной кислотой, получена Wurtz'емъ та же кислота, какъ и изъ бутилгликола, т. е. бутилактиновая $C_4H_8O_3$, по видимому изомерная, какъ съ оксибутириновой, такъ и съ ацетоновой кислотой, или, по крайней мѣрѣ, положительно изомерная а не тожественная, съ первой.—

Существуетъ еще особый, интересный способъ синтеза кислотъ общей формулы $C_nH_{2n}O_3$, напоминающій образованіе третичныхъ алкоголей (см. § 132). Способомъ этимъ получены кислоты $C_4H_8O_3$ и $C_6H_{12}O_3$. Послѣдняя, такъ называемая *изолейциновая* кислота будетъ, кажется, не тожественна, а только изомерна съ лейциновой. Образованіе изолейциновой кислоты имѣетъ мѣсто, при дѣйствіи цинкэфила $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn''$ на эфильный сложный эфиръ кислоты щавелевой $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\2(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O_2$ (Frankland и Duppa). Радикалъ щавелевой кислоты $(C_2O_2)''$ мѣняетъ, при этомъ, одинъ пай кислорода на двѣ группы C_2H_5, превращаясь въ $(C_6H_{10}O)''$, и, при обработкѣ водою получаемаго сначала, особаго сложнаго соединенія, заключающаго цинкъ въ своемъ составѣ, происхо-

дитъ сложный эфиръ изолейциновой кислоты, въ которой углеводородная группа C_6H_{12} имѣетъ, безъ сомнѣнія, химическое строеніе, выраженное въ формулѣ:

изолейциновый эфиръ

$$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ \left[C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.\right] \end{matrix}\right\}O \\ \left\{\begin{matrix} \\ CO \end{matrix}\right. \\ \left.\begin{matrix} \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O \end{matrix}$$

Еще проще можно произвести эту реакцію, заставляя реагировать цинкъ на смѣсь іодистаго эфила и сложнаго щавелеваго эфильнаго эфира. Если же, вмѣсто іодистаго эфила, взять іодистый мэфилъ, то получится эфиръ кислоты *димэтоксаловой* $C_4H_8O_3$ (Frankland и Duppa):

$$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_6O\end{matrix}\right\}O \atop \left.C_2H_5\right\}O \quad = \quad \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ \left[C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\right] \end{matrix}\right\}O \\ CO \\ \left.C_2H_5\right\}O. \end{matrix}\right.$$

Точное сравненіе этой кислоты съ кислотами ацетоновой, изобутириновой и бутилактиновой, имѣющими тотъ же эмпирическій составъ, еще не сдѣлано, и отношеніе, существующее между ними, остается пока неизвѣстнымъ.

Наконецъ, общій способъ образованія кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ представляетъ, по видимому, раскисленіе двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ, дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода. По крайней мѣрѣ, этимъ путемъ получены гликоловая кислота изъ щавелевой (Schulze, Church), бутилактиновая изъ янтарной (Church). Реакція представляетъ здѣсь замѣщеніе пая кислорода двумя паями водорода т. е.—случай обратный совершающемуся при окисленіи переходу двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ въ двуатомныя двуосновныя:

щавелевая кислота

$$\begin{matrix} \left.\begin{matrix}H\\ \left\{CO\right.\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}\left\{CO\right.\\ H\end{matrix}\right\}O \end{matrix} - O + H_2 = \begin{matrix} \left.\begin{matrix}H\\ \left\{CH_2\right.\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}\left\{CO\right.\\ H\end{matrix}\right\}O \end{matrix}.$$

180. Такъ какъ, съ одной стороны, въ гомологичномъ рядѣ описываемыхъ кислотъ $C_nH_{2n}O_3$ еще мало изслѣдованныхъ членовъ, съ другой—различныя изомерныя видоизмѣненія обладаютъ довольно различными свойствами, то объ этихъ кислотахъ не много можно сказать общаго: всѣ онѣ почти не летучи, обладаютъ кислымъ не ѣдкимъ вкусомъ, не имѣютъ запаха и легко растворяются въ водѣ, въ эфильномъ алкоголѣ и эфирѣ. Дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты, онѣ превращаются въ соотвѣтствующія одноатомныя кислоты: гликоловая—въ уксусную, молочная—въ пропіоновую (ср. §.§. 119 и 166).

Изъ сказаннаго выше видно, что въ описываемомъ рядѣ, извѣстны пока слѣдующіе члены:

$C_2H_4O_3$—кислота *гликоловая*,
$C_3H_6O_3$—кислоты *молочная* и *парамолочная*,

$C_4H_8O_3$—кислоты *ацетоновая, оксибутириновая, бутилактиновая* и *димэтоксаловая*, изъ которыхъ нѣкоторыя, быть можетъ, тожественны между собою,

$C_6H_{12}O_3$—кислоты *лейциновая* и *изолейциновая*, вѣроятно изомерныя одна съ другой.

Гликоловая кислота получается всего легче изъ однохлороуксусной, дѣйствіемъ щелочей. Кромѣ упомянутыхъ выше способовъ, она образуется еще медленнымъ окисленіемъ эфильнаго алкоголя азотной кислотой (Debus), дѣйствіемъ іодистоводородной кислоты на гліоксиловую кислоту $C_2H_2O_3$, при чемъ къ этой послѣдней присоединяется водородъ, и дѣйствіемъ азотистой кислоты на аналогичное аланину, соотвѣтствующее гликоловой кислотѣ, амидное соединеніе—такъ называемый *глицинъ* или *гликоколлъ* $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$. Гликоловая кислота представляетъ легко расплывающіеся кристаллы; она нѣсколько летуча; окисленіемъ легко переводится въ щавелевую кислоту.

Молочная кислота (эфилидено-молочная) приготовляется обыкновенно молочнымъ броженіемъ сахаристыхъ веществъ (см. § 155). Она содержится въ окисшемъ мо-

локѣ, въ разсолѣ кислой капусты, въ перебродившемъ корьѣ и т. п.,—имѣетъ видъ сиропообразной жидкости съ удѣльнымъ вѣсомъ около 1,2,—при нагрѣваніи, частію улетучивается, частію измѣняется, теряя воду и производя болѣе или менѣе совершенные ангидриды, напр.

1-й ангидридъ, димолочная кислота

$$2\left[\begin{matrix} H \\ C_3H_4O \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \\ \}O \end{matrix}\right]-H_2O=\begin{matrix} H \\ C_3H_4O \\ C_3H_4O \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \}O \\ \\ \}O \end{matrix} \text{ и т. п.}$$

лактидъ (полный ангидридъ)

$$C_3H_6O_3-H_2O=C_3H_4O_2.$$

При слабомъ окисленіи (смѣсью перекиси марганца и сѣрной кислоты), молочная кислота даетъ углекислоту и уксусный альдегидъ—реакція, вмѣстѣ съ синтетическимъ образованіемъ молочной кислоты, указывающая на содержаніе въ ней той же группы C_2H_4 (эфилидена), которая находится и въ альдегидѣ.—Большинство металлическихъ окисловъ, дѣйствуя на молочную кислоту, замѣщаютъ металломъ только пай водорода ея кислотнаго водянаго остатка, производя соли среднія, но есть также рѣдкіе случаи замѣщенія обоихъ паевъ воднаго водорода: такую соль даетъ, напр., закись олова. Щелочные металлы могутъ, впрочемъ, также замѣщать водный водородъ алкогольный, но реакція эта совершается не при дѣйствіи окисловъ, а при дѣйствіи самихъ металловъ т. е. въ тѣхъ самыхъ условіяхъ, въ которыхъ происходитъ замѣщеніе воднаго водорода алкоголей металломъ (ср. § 178). Напр.

$$\begin{matrix} H \\ \{C_2H_4 \\ \{C\ O \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \\ \}O \end{matrix} +NaHO=\begin{matrix} H \\ \{C_2H_4 \\ \{C\ O \\ Na \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \\ \}O \end{matrix} +H_2O,$$

а при дѣйствіи металлическаго натрія на молочнокислый

натрій, выдѣляется водородъ и происходитъ $C_2H_4O\left\{\begin{matrix} Na \\ \\ Na \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$ (Wislicenus). При дѣйствіи хлорангидридовъ кислотъ, алкогольный водородъ молочной кислоты легко замѣщается кислотнымъ радикаломъ; молочный эфильный эфиръ даетъ, напр., съ хлористымъ ацетиломъ (хлорангидридомъ уксусной кислоты), эфиръ ацетило-молочный:

$$\left.\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ C\ O \end{matrix}\right. \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} + C_2H_3OCl = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ C\ O \end{matrix}\right. \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} + HCl.$$

Парамолочная (мясно-молочная, эфиленомолочная) кислота готовою находится въ мускулахъ. По наружности она совершенно сходна съ молочною, и можетъ быть превращена въ нее продолжительнымъ нагрѣваніемъ до 130°—140°, и обработкой полученнаго ангидрида водою. Различіе между обѣими изомерными кислотами выражается преимущественно въ соляхъ: кристаллизованный парамолочнокислый кальцій заключаетъ, напр., менѣе кристаллизаціонной воды, чѣмъ соотвѣтствующая соль молочной кислоты, и менѣе растворимъ въ водѣ; парамолочнокислый цинкъ также заключаетъ менѣе кристаллизаціонной воды, чѣмъ молочнокислый, и растворяется въ водѣ и алкоголѣ гораздо легче молочнокислаго.

Ацетоновая кислота представляетъ кристаллы, неизмѣняющіеся на воздухѣ; подобный же видъ имѣетъ *димэтоксаловая* кислота. *Оксибутириновая* кислота образуетъ расплывающіеся на воздухѣ кристаллы, а *бутилактиновая* едва ли способна кристаллизоваться.

Лейциновая кислота (полученная изъ лейцина, азотистой кислотой) кристаллизуется въ безцвѣтныхъ игольчатыхъ кристалллахъ, плавящихся при 73° и способныхъ, при нагрѣваніи, частію возгоняться, частію превращаться въ ангидридъ.—Свойства *изолейциновой* кислоты и ея изомерія или тожество съ лейциновой кислотою—еще не достаточно опредѣлены.

181. Веществъ, подходящихъ, по эмпирическому составу, подъ общую формулу $C_nH_{2n-2}O_3$ и относящихся, Непредѣльныя двуатом-

ныя одноосновныя кислоты.

слѣдовательно, къ молочной кислотѣ и ея гомологамъ также, какъ акриловая кислота относится къ пропіоновой—извѣстно мало.—Простѣйшимъ членомъ такого ряда могла бы быть кислота *гліоксиловая* $C_2H_2O_3$, получаемая окисленіемъ виннаго спирта и эфил-гликола азотною кислотою (Debus). По химическому строенію частицы, тѣло это, однакоже, едва ли будетъ двуатомною одноосновною кислотой. Въ этомъ предположеніи, ея раціональная формула была бы $\left.\begin{matrix}H\\ \left\{C\right.\end{matrix}\right\}O \;\; \left.\begin{matrix}\left\{CO\right.\\ H\end{matrix}\right\}O$, но для нея мыслимо также химическое строеніе $\left\{\begin{matrix}CHO\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$. Въ послѣднемъ случаѣ, она явилась бы тѣломъ предѣльнымъ и (по числу паевъ кислорода, соединеннаго съ углемъ, превышающему число водяныхъ остатковъ) ангидридо-гидратнымъ (ср. § 162). Принимая послѣднюю формулу, надобно ожидать, кромѣ того, для гліоксиловой кислоты нѣкоторой аналогіи съ альдегидами, для которыхъ присутствіе въ частицѣ группы CHO (радикала муравейной кислоты—*формила*), несоединенной съ водяными остатками, характеристично.—Въ самомъ дѣлѣ, по наблюденіямъ, сдѣланнымъ до сихъ поръ, гліоксиловая кислота оказываетъ химическія отношенія, сходныя съ принадлежащими альдегидамъ, и не обнаруживаетъ реакцій, которыя положительно могли бы характеризовать её, какъ непредѣльное тѣло.—Согласно этому, формула $\left\{\begin{matrix}CHO\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ становится для нея вѣроятною, и она будетъ отнесена къ ангидридо-гидратнымъ альдегиднымъ веществамъ.

Болѣе сложный членъ ряда $C_nH_{2n-2}O_3$ представляетъ пировиноградная кислота (Brenztraubensäure) $C_3H_4O_3$. По всей вѣроятности, она обладаетъ химическимъ строеніемъ $\left.\begin{matrix}H\\ \left\{C_2H_2\right.\end{matrix}\right\}O \;\; \left.\begin{matrix}\left\{CO\right.\\ H\end{matrix}\right\}O$ и будетъ настоящей непредѣльной двуа-

томной одноосновной кислотой. Въ пользу непредѣльности ея и близкаго отношенія къ кислотѣ молочной, говоритъ способность соединяться прямо съ Br_2 и H_2. Послѣдній случай имѣетъ мѣсто при дѣйствіи амальгамы натрія съ водою или при дѣйствіи іодоводорода (Wislicenus, Debus), и результатомъ реакціи бываетъ обыкновенная (эфилидено-) молочная кислота. Пировиноградная кислота получена дѣйствіемъ возвышенной температуры изъ виннокаменной и виноградной (четырех-атомныхъ двуосновныхъ) кислотъ (Berzelius, Völckel, Peligot) и также—изъ глицериновой (трехатомной одноосновной) кислоты (Moldenhauer):

виннокаменная кислота и ея изомеры

$$C_4H_6O_6-CO_2-H_2O=C_3H_4O_3.$$

глицериновая кислота

$$C_3H_6O_4-H_2O=C_3H_4O_3.$$

Пировиноградная кислота представляетъ жидкость, одаренную запахомъ, напоминающимъ запахъ уксусной кислоты, растворимую въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, кипящую и улетучивающуюся около 165°, при чемъ, однакоже, часть ея разлагается. Подобно многимъ другимъ непредѣльнымъ соединеніямъ, пировиноградная кислота способна переходить въ особое, сиропообразное, нелетучее (вѣроятно—полимерное) видоизмѣненіе. Превращеніе это происходитъ при выдѣленіи ея изъ солей, или при нагрѣваніи въ водномъ растворѣ. Въ образующимся, такимъ образомъ, видоизмѣненіи, всѣ паи угля, по видимому, соединены между собою, и это обстоятельство, вѣроятно, условливаетъ возможность полученія изъ него тѣлъ, которыхъ частица сложнѣе частицы пировиноградной кислоты.—При нагрѣваніи, изъ него происходитъ кислота *пировиннокаменная* (двуатомная двуосновная), находящаяся къ пировиноградной кислотѣ въ слѣдующемъ отношеніи:

пировиннокаменная кислота

$$2(C_3H_4O_3)-CO_2=C_5H_8O_4.$$

При дѣйствіи барита, изъ нелетучаго видоизмѣненія пировиноградной кислоты получаются двѣ новыхъ кислоты: *увитоновая* и *увитиновая*, содержащія C_9 въ частицѣ (Finck):

утроенная пировиноградная кислота	увитоновая кислота	увитиновая кислота
$3(C_3H_4O_3)=C_9H_{12}O_9$,	$C_9H_{12}O_7$,	$C_9H_8O_4$.—

Наиболѣе сложнымъ членомъ описываемаго ряда, быть можетъ, будетъ кислота *рициноловая* $C_{18}H_{34}O_3$.—Вещество это, находящееся въ видѣ глицерида въ клещевинномъ (рициновомъ) маслѣ, жидко подобно олеиновой кислотѣ, и также переходитъ, отъ дѣйствія азотистой кислоты, въ твердое видоизмѣненіе—кислоту *рицинэлайдиновую* или *пальминовую*. По эмпирическому составу, рициноловая кислота относится къ олеиновой также, какъ молочная къ пропіоновой, но реакціи не подтверждаютъ этаго отношенія; настоящая *окси-олеиновая* кислота, изомерная съ рициноловой, получается, вѣроятно, при дѣйствіи влажной окиси серебра на однобромленную олеиновую кислоту (Burg). Болѣе непредѣльной двуатомной кислотой (ряда $C_nH_{2n-4}O_3$) могла бы быть, судя по эмпирическому составу, кислота *лихено-стеариновая* $C_{14}H_{24}O_3$ (Knop и Schnedermann)—кристаллическое вещество, находящееся въ исландскомъ мхѣ.

Представителемъ еще болѣе непредѣльнаго ряда двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ, $C_nH_{2n-6}O_3$, будетъ вѣроятно кислота *пирослизевая* $C_5H_4O_3$ (*), которой химическое строеніе должно, въ такомъ случаѣ, выразиться формулой: $\left.\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} C_4H_2 \\ C\ O \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$. Пирослизевая кислота получается сухою перегонкой *слизевой* (шести-атомной двуосновной)

(*) Продуктъ особаго превращенія пирослизевой кислоты—кислота *кумоновая*, $C_4H_2O_3$, хотя и кажется, по эмпирическому составу, гомологомъ пирослизевой кислоты, но принадлежитъ къ числу двуосновныхъ кислотъ (см. § 187).—

кислоты:

$$\underset{\text{слизевая кислота}}{C_6H_{10}O_8}-CO_2-3H_2O=C_5H_4O_3.$$

Она можетъ также быть приготовлена изъ своего альдегида—такъ называемаго *фурфурола* $C_5H_4O_2$, или окисляя его кипяченіемъ съ окисью серебра (Schwanert), или обработывая щелочами. Въ послѣднемъ случаѣ, вмѣстѣ съ пирослизевой кислотой, образуется, вѣроятно, и соотвѣтствующій алкоголь. Пирослизевая кислота представляетъ бѣлое кристаллическое вещество, похожее, по наружному виду, на бензойную кислоту, плавящееся при 134°, способное улетучиваться безъ разложенія, легко растворимое въ горячей водѣ, труднѣе—въ холодной.— Раціональная формула этой кислоты, по недостаточности изслѣдованій, еще подлежитъ сомнѣнію, но замѣчательно, что ея непредѣльность выражается довольно рѣзко, по отношенію къ хлору: пирослизевой эфильный эфиръ имѣетъ способность соединяться прямо съ четырьмя паями этаго галоида (Malaguti). Дѣйствіемъ PCl_5 на пирослизевую кислоту происходитъ 1-й хлорангидридъ $C_5H_3O_2Cl$ (Liès-Bodart).—Съ пирослизевой кислотой изомерна кислота *пирокоменовая*, происходящая при нагрѣваніи двуосновной коменовой кислоты $C_6H_4O_5$ (см. § 191):

$$C_6H_4O_5-CO_2=C_5H_4O_3.$$

Вещество это представляетъ или дигидратъ т. е. кислоту двуатомную одноосновную $\left.\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}C_4H_2\\ C\ O\end{matrix}\right.\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ \\ O\end{matrix}$, или, быть можетъ, она будетъ ангидридо-гидратъ, подобный гліоксиловой кислотѣ, и тогда ея формула была бы $\left\{\begin{matrix}C_4H_3O\\ \left.\begin{matrix}C\ O\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$. Пирокоменовая кислота летуча безъ разложенія, кристаллична, и обладаетъ способностью окрашивать въ кровянокрасный цвѣтъ соли окиси желѣза—реакція, напоминающая содержаніе нѣкоторыхъ двуатомныхъ ароматическихъ кислотъ.

Двуатомныя одноосновныя кислоты высшей непредѣльности.

182. Между двуатомными одноосновными кислотами значительной непредѣльности, изслѣдованы болѣе ароматическія кислоты $C_nH_{2n-8}O_3$, относящіяся къ бензойной кислотѣ и ея гомологамъ также, какъ напр. гликоловая— къ уксусной.—Особенно интересно то обстоятельство, что для кислотъ этаго ряда замѣчены факты, подтверждающіе заключеніе, высказанное выше, (см. § 178), касательно возможности такихъ изомерныхъ двуатомныхъ кислотъ, которыя, будучи переведены въ соотвѣтствующую одноатомную кислоту, дадутъ не различныя изомерныя видоизмѣненія, а одно и тоже тѣло.—Относительно способа взаимнаго соединенія паевъ углерода, и аналогіи съ предѣльными веществами, прилагается здѣсь, вообще, все сказанное выше о другихъ ароматическихъ тѣлахъ. Для описываемыхъ кислотъ существуютъ случаи синтетическаго образованія, соотвѣтствующіе такому же образованію ихъ предѣльныхъ аналоговъ: опредѣленныя изомерныя видоизмѣненія кислотъ $C_nH_{2n-8}O_3$ происходятъ дѣйствіемъ натрія и углекислоты на фенолы (Kolbe), другія—могутъ образоваться изъ ароматическихъ альдегидовъ и кислоты синильной. Случай полученія окисленіемъ соотвѣтствующаго алкоголя извѣстенъ только для одной изъ нихъ—кислоты салициловой (см. § 146).—Образованія изъ одногалоидныхъ производныхъ одноатомныхъ кислотъ, замѣщеніемъ галоида водянымъ остаткомъ, здѣсь, до сихъ поръ, произвести не случалось, но за то существуетъ общій способъ образованія ароматическихъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ изъ однонитрованныхъ одноатомныхъ, соотвѣтствующій происхожденію фенола. Эти однонитрованныя кислоты, при дѣйствіи возстановляющихъ реагентовъ, переходятъ въ амидо-кислоты (ср. § 126), относящіяся къ двуатомнымъ одноосновнымъ ароматическимъ кислотамъ также, какъ гликоколлъ и аланинъ относятся къ гликоловой и молочной кислотамъ (см. § 179), а если водный растворъ амидо-кислоты обработывается кислотою азотистой, то получается кислота ряда $C_nH_{2n-8}O_3$.—Реакція идетъ здѣсь такъ (см. § 139), что амидопроизводное превращается въ діазосоединеніе, а это послѣднее вымѣниваетъ свой азотъ на воду (H и HO). Въ самомъ дѣлѣ, обѣ фазы реакціи могутъ быть произведены и от-

дѣльно одна отъ другой.—

По физическимъ свойствамъ—кристалличности, растворимости—кислоты $C_nH_{2n-8}O_3$, вообще, близки къ одноатомнымъ ароматическимъ кислотамъ, но онѣ нѣсколько менѣе летучи, чѣмъ послѣднія, и разлагаются при быстромъ нагрѣваніи.—Разложеніе это для однихъ изомерныхъ видоизмѣненій заключается въ потерѣ воды и образованіи ангидридовъ. Также какъ и у предѣльныхъ двуатомныхъ кислотъ; для другихъ изомерныхъ видоизмѣненій, напротивъ, оно состоитъ въ распаденіи на углекислоту и фенолъ (см. § 139)—распаденіи, соотвѣтствующаго которому, у предѣльныхъ кислотъ, еще не было наблюдаемо. У нѣкоторыхъ кислотъ $C_nH_{2n-8}O_3$ существуютъ и другія особенности, удаляющія ихъ отъ предѣльныхъ аналоговъ: замѣщеніе водянаго алкогольнаго остатка водородомъ (переходъ въ одноатомную кислоту), дѣйствіемъ іодоводорода, здѣсь вообще не удается, замѣщеніе обоихъ водяныхъ остатковъ хлоромъ, при дѣйствіи пятихлористаго фосфора, происходитъ невсегда легко, и при не достаточной энергіи, останавливается, какъ и у пирослизевой кислоты, на образованіи 1-го хлорангидрида.—Далѣе, въ ароматическихъ, двуатомныхъ двуосновныхъ кислотахъ —преимущественно въ тѣхъ видоизмѣненіяхъ, которыя могутъ быть получены синтетически изъ феноловъ—довольно удобно происходитъ замѣщеніе алкогольнаго водорода металломъ, при дѣйствіи нѣкоторыхъ металлическихъ окисловъ. Если принять во вниманіе, что здѣсь находится алкогольный водяной остатокъ феноловъ, обладающихъ характеромъ слегка-кислотнымъ, то такое содержаніе двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ становится весьма понятнымъ. Тѣмъ же кислотамъ, содержащимъ остатокъ феноловъ, принадлежитъ, вообще, способность производить съ трехлористымъ желѣзомъ густое фіолетовое или синее окрашеніе.—

Въ рядѣ ароматическихъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ извѣстны слѣдущіе члены:

$C_7H_6O_3$—кислоты *салициловая, оксибензойная* и *параоксибензойная* или *оксидрациловая* (*);

(*) Быть можетъ сюда принадлежитъ также еще кислота *окситолевая* (см. ниже).

$C_8H_8O_3$—кислоты *крезотиновая* и *миндальная* или *окситолуиловая*;

$C_9H_{10}O_3$—кислоты *флоретиновая* и *мелилотовая*;

$C_{10}H_{12}O_3$—кислота *оксикуминовая*;

$C_{11}H_{14}O_3$—кислота *тимотиновая*.

Изъ нихъ, болѣе близкими аналогами предѣльныхъ кислотъ являются, по видимому, кислота миндальная и мелилотовая. Первая, подобно обыкновенной молочной, происходитъ синтетически, при дѣйствiи соляной кислоты на смѣсь кислоты синеродоводородной съ бензойнымъ альдегидомъ, и, при дѣйствiи перекиси марганца съ сѣрной кислотой, также распадается на углекислоту и этотъ альдегидъ. Мелилотовая кислота, найденная въ доникѣ (Melilotus) и еще мало изслѣдованная, приближается къ молочной по способности распадаться, при нагрѣванiи, на воду и свой ангидридъ, который съ водою опять можетъ претерпѣвать обратное превращенiе (Zwenger).— Салициловая, крезотиновая и тимотиновая кислоты, удаляясь, по своимъ превращенiямъ, отъ предѣльныхъ кислотъ, близко аналогичны между собою: всѣ онѣ могутъ происходить синтетически изъ углекислоты и феноловъ. Къ нимъ, и преимущественно къ наиболѣе изслѣдованной изъ нихъ—кислотѣ салициловой, относятся особенности, о которыхъ было говорено. Послѣдняя кислота, кромѣ способовъ образованiя, упомянутыхъ выше, можетъ еще происходить окисленiемъ своего альдегида (находящагося въ природѣ, въ цвѣтахъ растенiя Spiraea ulmaria, и получаемаго также окисленiемъ салигенина и салицина), или дѣйствiемъ расплавленныхъ щелочей на индиго, на кислоту *кумариновую* $C_9H_8O_3$—представителя ряда $C_nH_{2n-10}O_3$. Она находится также въ природѣ въ видѣ сложнаго мэфильнаго эфира, представляющаго летучее масло растенiя Gaultheria procumbens (Huile de Wintegreen). Какъ салициловая кислота, такъ и обѣ изомерныя съ ней кислоты оксибензойная и оксидрациловая (параоксибензойная) способны распадаться на углекислоту и фенильный фенолъ. Поэтому, и потому что всѣ онѣ, при замѣщенiи водородомъ алкогольнаго водянаго остатка, даютъ одну и ту же кислоту—бензойную, надобно полагать, что химическое строенiе ихъ отличается только раз-

личнымъ помѣщеніемъ алкогольнаго водянаго остатка относительно углерода фенильной группы. Отличивъ въ радикалѣ фенилѣ C_6H_5 три пая водорода, не одинаковые по отношенію къ углеродной группѣ, и обозначивъ ихъ H^a, H^b и H^c, можно дать радикалу фенилу формулу $(C_6H_2H^aH^bH^c)' = (C_6H_5)'$, и въ такомъ случаѣ, различіе кислотъ салициловой, оксибензойной и оксидрациловой могло бы быть выражено, примѣрно, слѣдующими формулами:

$$\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ (C_6H_2H^bH^c) \end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right. , \quad \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ (C_6H_2H^aH^c) \end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right. , \quad \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ (C_6H_2H^aH^b) \end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right. .$$

Онѣ отличались бы тѣмъ только, что алкогольный водяной остатокъ, въ первомъ случаѣ, занялъ мѣсто водорода H^a, во второмъ—мѣсто водорода H^b, а въ третьемъ—мѣсто водорода H^c. Необходимость образованія изъ нихъ тожественной одноатомной кислоты, при этомъ предположеніи, очевидна.

Какъ оксибензойная, такъ и оксидрациловая кислоты получаются превращеніями, такъ называемыхъ, нитробензойной и нитродрациловой кислотъ, изъ которыхъ первая образуется прямо нитрованіемъ кислоты бензойной, а вторая, вмѣстѣ съ первой, является продуктомъ дѣйствія дымящейся азотной кислоты на толуолъ (*). Оксидрациловая (параоксибензойная) кислота происходитъ еще изъ своего кислаго мэфильнаго эфира, извѣстнаго подъ названіемъ анисовой кислоты, дѣйствіемъ кислоты іодистоводородной (Зайцевъ 1-й):

$$\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right. + HJ = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right. + CH_3J$$

(*) Окисленіемъ толуола получается, какъ извѣстно (см. § 115), кислота бензойная, но если здѣсь происходитъ нитрованіе и окисле-

Съ этими тремя кислотами еще изомерна (или, быть можетъ, тожественна съ которой нибудь изъ нихъ) кислота *окситолевая* $C_7H_6O_3$, полученная дѣйствіемъ азотной кислоты на толуолъ (Fittig).—

Флоретиновая кислота, получаемая изъ флоретина—сложнаго эфира ея и флороглюцина (см. § 149), также способна распадаться на углекислоту и флорильный фенолъ; она, слѣдовательно, соотвѣтствуетъ которой либо изъ трехъ только что описанныхъ кислотъ $C_7H_6O_3$, но которой именно—еще не льзя рѣшить.—Оксикуминовая кислота получается изъ куминовой также, какъ оксибензойная изъ бензойной.—

Изъ всего сказаннаго видно, что полное выясненіе причинъ, условливающихъ аналогіи и различія двуатомныхъ одноосновныхъ ароматическихъ кислотъ, обѣщаетъ сдѣлаться возможнымъ тогда, когда будетъ изучено бо́льшее число изомерныхъ видоизмѣненій каждаго гомологичнаго члена.

Двуатомную одноосновную кислоту еще болѣе непредѣльную, чѣмъ ароматическія, представляетъ, вѣроятно, кислота *кумаровая* $C_9H_8O_3$ (непредѣльнаго ряда $C_nH_{2n-10}O_3$), относящаяся, по эмпирической формулѣ, къ коричной такъ, какъ оксибензойная относится къ бензойной. Кумаровая кислота, однакоже, подвергаясь тѣмъ разложеніямъ, при которыхъ коричная переходитъ въ бензойную, даетъ не оксибензойную кислоту, а кислоту салициловую.—Получена кумаровая кислота присоединеніемъ воды къ *кумарину* $C_9H_6O_2$—пахучему кристаллическому веществу, встрѣчающемуся въ разныхъ растеніяхъ (въ бобкахъ—плодѣ Dipterix odorata, въ Asperula odorata, въ Anthoxanthum odoratum, въ Melilotus и проч). Кумаринъ, хотя и можетъ, поэтому, считаться ангидридомъ кумаровой кислоты, но относится, по нѣкоторымъ свойствамъ, къ группѣ альдегидныхъ веществъ.—Къ одному ряду съ кумаровой кислотой принадлежитъ, быть можетъ, *пипитцагоиновая* кислота—кристаллическое желтое вещество, до-

---

ніе, то, вѣроятно, замѣщенію группой NO_2 подвергаются два различныхъ пая водорода въ фенильной группѣ, находящейся, какъ въ толуолѣ, такъ и въ кислотѣ бензойной.

бытое изъ корня одного мексиканскаго растенія (Weld).— Представителемъ ряда $CnH_{2n-12}O_3$, быть можетъ, будетъ желтая кристаллическая *хризофановая* кислота $C_{10}H_8O_3$ (Rochleder и Heldt), находящаяся въ ревенномъ корнѣ и нѣкоторыхъ другихъ растеніяхъ, а въ рядѣ $CnH_{2n-14}O_3$ могла бы помѣститься *хризиновая* кислота $C_{11}H_8O_3$ (Piccard), найденная въ лиственныхъ почкахъ нѣкоторыхъ тополей. Вещество это, впрочемъ, недостаточно изслѣдовано для того, чтобъ судить о его отношеніяхъ. По своему желтому цвѣту, оно приближается къ пиштцагоиновой и хризофановой кислотамъ, и вмѣстѣ съ ними, по тому же признаку, уклоняется отъ другихъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ.—

Наконецъ, наиболѣе непредѣльное вещество, котораго химическія отношенія мало разъяснены, но которое, судя по составу, можетъ относится къ двуатомнымъ одноосновнымъ кислотамъ—будетъ кислота *бензиловая* $C_{14}H_{12}O_3$ ряда $CnH_{2n-16}O_3$, замѣчательная по большой непредѣльности своей эмпирической формулы. Тѣло это, въ видѣ калійной соли, получается присоединеніемъ ѣдкаго кали къ *бензилу* $C_{14}H_{10}O_2$—полимеру радикала бензойной кислоты $(C_7H_5O)'$:

$$C_{14}H_{10}O_2+KHO=C_{14}H_{11}KO_3;$$

оно происходитъ также, и съ тѣмъ же реагентомъ, изъ *бензоина* $C_{14}H_{12}O_2$—полимернаго видоизмѣненія бензойнаго альдегида, въ которое послѣдній, при извѣстныхъ условіяхъ, довольно легко переходитъ. Образованіе бензилокислаго калія изъ бензоина сопровождается выдѣленіемъ водорода. Бензиловая кислота нелетуча, и при сухой перегонкѣ, производитъ красный маслообразный продуктъ. Съ PCl_5, она даетъ хлорангидридъ $C_{14}H_{11}O_2Cl$.

2. Двуатомныя двуосновныя кислоты.

Предѣльныя двуатомныя двуосновныя кислоты.

183. Кислоты эти содержатъ два водяныхъ остатка, соединенныхъ съ окисленнымъ углемъ (кислотные водяные остатки), или— что все равно—двѣ группы $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$.

Углеводородный радикалъ, если онъ присутствуетъ, очевидно, долженъ быть здѣсь двуатоменъ, и въ предѣльныхъ кислотахъ, также какъ въ гомологахъ молочной кислоты, будетъ имѣть составъ $CnH_{2}n$.—Общая формула двуатомныхъ двуосновныхъ предѣльныхъ кислотъ будетъ такимъ образомъ:

$$CnH_{2}n_{-2}O_{4} = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C\ O \end{matrix}\right\} O \\ Cn_{-2}H_{2}n_{-4} \\ \left.\begin{matrix} C\ O \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. , \text{ или проще: } \left\{\begin{matrix} CnH_{2}n \\ \left.\begin{matrix} 2(C\ O) \\ H_{2} \end{matrix}\right\} O_{2}. \end{matrix}\right.$$

Понятно, что для этихъ кислотъ, какъ и для двуатомныхъ одноосновныхъ, существуетъ возможность двухъ фазъ для каждаго превращенія, свойственнаго гидратнымъ веществамъ вообще. Но здѣсь оба водяные остатки, находясь въ одинаковомъ отношеніи къ другимъ составнымъ частямъ, будутъ обладать одинаковымъ химическимъ характеромъ и, притомъ, тѣмъ именно, который свойственъ водяному остатку кислотъ одноосновныхъ.—Слѣдовательно, который бы изъ этихъ остатковъ не подвергся опредѣленному превращенію, образовавшееся производное будетъ одно и то же, и тѣхъ случаевъ изомеріи производныхъ, которыя возможны для производныхъ кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ здѣсь, вѣроятно, не существуетъ (*). Въ то же время, очевидно, послѣ первой фазы превращенія, т. е. превращенія, совершившагося надъ однимъ водянымъ остаткомъ, эти кислоты должны давать еще кислыя вещества—тѣла, еще

(*) Такое заключеніе, впрочемъ, будетъ только приблизительно вѣрно потому, что въ извѣстныхъ случаяхъ мыслимо нѣкоторое, хотя и тонкое, различіе между размѣщеніемъ двухъ группъ $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ въ частицѣ описываемыхъ кислотъ.

Для кислоты, содержащей углеводородную группу $C_{2}H_{4}$, возможны, напр., 2 случая химическаго строенія, которые, обозначая чрезъ A группу $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$, выразятся формулами: $\left\{\begin{matrix} CH_{2}A \\ CH_{2}A \end{matrix}\right.$ и $\left\{\begin{matrix} CH_{3}A \\ CH\ A \end{matrix}\right.$. Въ первомъ изъ этихъ веществъ положенія обоихъ группъ A (а слѣдовательно и водяныхъ остатковъ) относительно угля и водорода группы $C_{2}H_{4}$, вполнѣ одинаково, но во второй формулѣ, одна группа A соединена

содержащія одну неизмѣненную группу $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$.—Въ самомъ дѣлѣ, напр., для кислоты малоновой $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\CH_2\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ должны существовать двѣ соли и два сложные эфира, которыхъ формулы, если обозначить чрезъ R металлъ или алкогольный радикалъ, будутъ:

кислая соль или кислый эфиръ	средняя соль или средній эфиръ
$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\CH_2\\\left.\begin{matrix}CO\\R\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$,	$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}R\\CO\end{matrix}\right\}O\\CH\\\left.\begin{matrix}CO\\R\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$,

Изомерія описываемыхъ кислотъ, очевидно, дѣлается мыслимой (если не принять различіе единицъ сродства) только для члена съ 4 паями угля въ составѣ—тѣла, содержащаго углеводородную группу, одинаковую, по эмпирической формулѣ, съ находящеюся въ кислотахъ молочныхъ, которыя заключаютъ только 3 пая угля. Вообще, число изомерныхъ видоизмѣненій, теоретически возможныхъ для каждаго члена въ этомъ гомологичномъ рядѣ, будетъ равняться числу такихъ же видоизмѣненій, возможныхъ для двуатомной одноосновной предѣльной кислоты, содержащей угля однимъ паемъ менѣе.— Простѣйшій членъ ряда будетъ здѣсь, какъ и въ рядахъ другихъ кислотъ, невполнѣ аналогиченъ съ высшими. Въ этомъ членѣ—въ щавелевой кислотѣ $C_2H_2O_4=\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$

съ болѣе гидрогенизированнымъ углемъ, чѣмъ другая.—Въ этой последней частицѣ, если она существуетъ, характеръ водяныхъ остатковъ можетъ, слѣдовательно, быть слегка различнымъ.—Понятно, что подобное сужденіе прилагается и къ кислотамъ двуатомнымъ одноосновнымъ, и ко многимъ другимъ тѣламъ.

вовсе нѣтъ углеводородной группы, и окисленные паи угля непосредственно соединены одинъ съ другимъ.—

Наконецъ, по двуосновности, но не по эмпирической формулѣ, сюда могла бы быть отнесена, если бы она существовала, гидратная угольная кислота $\left.\begin{matrix}H\\CO\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$. Эта гипотетическая частица является такимъ образомъ примыкающею, съ одной стороны, къ двуатомнымъ одноосновнымъ—, съ другой—къ двуатомнымъ двуосновнымъ кислотамъ.

Общіе способы образованія кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ.

184. Синтетическіе способы образованія двуатомныхъ двуосновныхъ предѣльныхъ кислотъ вообще аналогичны тѣмъ, которыми происходятъ другія, уже описанныя, кислоты. Кислоты $C_nH_{2n-2}O_4$ образуются дѣйствіемъ щелочей, изъ ціанистыхъ соединеній, содержащихъ 2 пая радикала ціана $Cy=CN$.

Такимъ образомъ,

ціанистый эфиленъ $C_2H_4(CN)_2$ даетъ янтарную кислоту. $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\2(CO)\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$,

ціанистый пропиленъ $C_3H_6(CN)_2$ — пировиннокаменную кислоту $C_5H_8O_4$,

и, вѣроятно, вообще

$$C_nH_{2n}(CN)_2 \text{ дадутъ } \left.\begin{matrix}C_nH_{2n}\\2(CO)\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 .$$

Такъ какъ, при всѣхъ этихъ превращеніяхъ, CN переходитъ въ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, то понятно, что щавелевая кислота,—простѣйшій членъ ряда—,представляющая двѣ соединенныя между собою углероднымъ сродствомъ группы $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, можетъ образоваться изъ $\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$—такъ называемаго ціана (въ свободномъ состояніи).—

Кромѣ того, описываемыя кислоты могутъ происходить изъ ціанистыхъ соединеній, заключающихъ только одинъ пай ціана, но уже содержащихъ одну готовую группу $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$. Въ самомъ дѣлѣ, одноціаноуксусная кислота (*) даетъ малоновую, а одноціанопропіоновая—янтарную кислоту (Hugo Müller, Kolbe):

$$\left\{\begin{matrix}CH_2(CN)\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. \text{ переходитъ въ } \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\ CH_2\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. ,$$

$$\left\{\begin{matrix}C_2H_4(CN)\\ \left.\begin{matrix}C\ O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. \text{————— —} \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C\ O\end{matrix}\right\}O\\ C_2H_4\\ \left.\begin{matrix}C\ O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. .$$

Одновременнымъ дѣйствіемъ угольной кислоты и натрія, двуатомныя двуосновныя кислоты (если вѣрны наблюденія Catton'a) также могутъ происходить изъ одноатомныхъ кислотъ. Такимъ образомъ, муравейная и уксусныя кислоты производятъ натріевыя соли щавелевой и малоновой кислотъ:

$$\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O + CO_2 + Na_2 = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Na\\CO\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\Na\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. + H_2$$

и

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. + CO_2 + Na_2 = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Na\\CO\end{matrix}\right\}O\\ CH_2\\ \left.\begin{matrix}CO\\Na\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. + H_2.$$

Чистой реакціей окисленія, описываемыя кислоты происходятъ изъ гликоловъ. По крайней мѣрѣ, щавелевая

(*) Ціаноуксусная кислота и ея гомологи могутъ быть получены двойнымъ разложеніемъ хлороуксусной кислоты и ея гомологовъ съ ціанистыми металлами.

кислота получена этимъ путемъ изъ эфилгликола (ср. § 142):

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + O_4 - H_4 = \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Также окисленіемъ, получена янтарная кислота изъ нормальной бутириновой:

$$C_4H_8O_2 + O_2 - H_2 = C_4H_6O_4.$$

Замѣщеніемъ водянаго остатка водородомъ, получаются двуатомныя двуосновныя кислоты изъ кислотъ той же основности, но большей атомности; изъ кислотъ непредѣльныхъ, одинаковой съ ними атомности и основности, онѣ могутъ происходить присоединеніемъ водорода, а изъ своихъ галоидныхъ производныхъ—замѣщеніемъ галоида водородомъ. Первая реакція имѣетъ мѣсто при дѣйствіи іодоводорода или іодистаго фосфора и воды; напр.

виннокаменная кислота (4-хъ атомная двуосновная) — янтарная кислота.

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ (C_4H_2O_2)^{IV} \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ \\ O_2 \end{matrix} + 4HJ = \left.\begin{matrix} (C_4H_4O_2)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2H_2O + 2J_2.$$

Вторая и третья реакціи имѣютъ мѣсто преимущественно при вліяніи выдѣляющагося (амальгамой натрія съ водою) водорода:

непредѣльная кислота малеиновая — янтарная кислота

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + H_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

бромоянтарная кислота

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2Br \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + H - Br = \left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}.$$

Наконецъ, описываемыя кислоты являются нерѣдко продуктами сильнаго окисленія различныхъ, болѣе сложныхъ веществъ, продолжительнымъ дѣйствіемъ кислоты азотной: многія изъ нихъ вмѣстѣ происходятъ этимъ путемъ, въ особенности—изъ жировъ.

185. Описываемыя кислоты вообще представляютъ тѣла твердыя, кристаллическія, растворимыя въ водѣ и спиртѣ, не имѣющія запаха и одаренныя сильно-кислымъ вкусомъ. Тѣ изъ нихъ, которыя имѣютъ частицу средней сложности, обнаруживаютъ нѣкоторую летучесть.— При повторенныхъ перегонкахъ и, преимущественно, при содѣйствіи веществъ, отнимающихъ воду, онѣ способны терять воду и переходить, подобно двуатомнымъ одноосновнымъ кислотамъ, въ ангидриды:

Физическія свойства и химическія превращенія кислотъ двуатомныхъ двуосновныхъ.

ангидридъ янтарный

$$C_4H_6O_4-H_2O=C_4H_4O_3.$$

Исключеніе изъ этаго правила представляетъ—простѣйшій членъ ряда—кислота щавелевая, которой ангидридъ не существуетъ, и которая, теряя воду, даетъ равные объемы углекислоты и окиси углерода:

$$C_2H_2O_4-H_2O=CO_2+CO.$$

Подобно одноатомнымъ кислотамъ, описываемыя кислоты могутъ, при извѣстныхъ условіяхъ, выдѣлять угольную кислоту, которой образованіе происходитъ, также какъ и у одноатомныхъ кислотъ, на счетъ группы CO, присутствующей въ частицѣ. Такъ какъ частица двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ содержитъ двѣ такихъ группы, то для нихъ возможны двѣ фазы упомянутаго превращенія: потеря одной—,или потеря двухъ частицъ углекислоты. Въ первомъ случаѣ, изъ двуатомной двуосновной кислоты происходитъ одноатомная кислота, содержащая однимъ паемъ угля менѣе, во второмъ—углеводородъ предѣльный, содержащій углерода менѣе двумя паями противу разлагающейся двуосновной и однимъ паемъ менѣе противу одноатомной кислоты, представляющей продуктъ первой фазы разложенія (ср. § 106):

кислота одноатомная

$$C_nH_{2n-2}O_4-CO_2=C_{n-1}H_{2n-2}O_2$$

углеводородъ предѣльный

$$C_nH_{2n-2}O_4-2CO_2=C_{n-2}H_{2n-2}.$$

Такимъ образомъ, щавелевая кислота даетъ, теряя CO_2, муравейную кислоту, малоновая—уксусную, янтарная—

пропіоновую кислоту (Koch). Эта фаза разложенія, для щавелевой кислоты, имѣетъ мѣсто, при ея нагрѣваніи съ глицериномъ (Berthelot, ср. § 169); для янтарной кислоты—при легкомъ нагрѣваніи со щелочами. Образованіе предѣльныхъ углеводородовъ, съ потерею $2CO_2$, происходитъ у высшихъ членовъ ряда (Riche), при сухой перегонкѣ съ избыткомъ щелочи. Простѣйшая изъ описываемыхъ кислотъ—щавелевая выдѣляетъ, при тѣхъ же условіяхъ, водородъ, оставляя углекислую соль.—Кромѣ того, вѣроятно, всѣмъ кислотамъ этаго ряда присуща способность, при электролизѣ солей, окисляться на счетъ электролитическаго кислорода и производить, отдѣляя углекислоту, углеводородъ C_nH_{2n}.—Такое разложеніе происходитъ, по крайней мѣрѣ, у янтарной кислоты, дающей эфиленъ (Kekulé, ср. § 108).

186. *Щавелевая* кислота (Acidum oxalicum) $C_2H_2O_4$—простѣйшій членъ ряда—можетъ происходить, кромѣ описанныхъ способовъ, еще нагрѣваніемъ муравейнокислыхъ солей съ избыткомъ щелочи, причемъ отдѣляется водородъ и происходитъ щавелевокислая соль:

$$2CH_2O_2 = C_2H_2O_4 + H_2.$$

Она происходитъ также прямымъ присоединеніемъ кислорода къ особому, соотвѣтствующему ей альдегидному веществу, гліоксалу $C_2H_2O_2$, и дѣйствіемъ щелочей на гліоксиловую кислоту. Гліоксиловая кислота $C_2H_2O_3$, подобно разложенію бензойнаго альдегида на бензильный алкоголь и бензойную кислоту, распадается при этомъ на гликоловую и щавелевую кислоты:

$$2(C_2H_2O_3) + H_2O = C_2H_4O_3 + C_2H_2O_4.$$

Щавелевая кислота представляетъ, далѣе, обыкновенный продуктъ сильнаго окисленія многихъ веществъ сахаристыхъ (см. § 154) и тѣлъ къ нимъ близкихъ (древесины, крахмала и т. п.). На этомъ основываются обыкновенные способы ея приготовленія: для полученія щавелевой кислоты, или обработываютъ глюкозы азотной кислотой, или нагрѣваютъ древесные опилки съ смѣсью ѣдкаго кали и ѣдкаго натра.—

Въ природѣ встрѣчается щавелевая кислота, въ видѣ солей, какъ въ растительномъ, такъ и въ животномъ царствѣ: кислая калійная соль ея находится въ щавелѣ и кислицѣ (Oxalis), натронная—въ различныхъ породахъ солянокъ (Salsola), известковая—въ нѣкоторыхъ поростахъ и также, у животныхъ,—въ мочѣ, въ околоплодной жидкости и проч.—

Щавелевая кислота кристаллизуется въ безцвѣтныхъ, вывѣтривающихся при нагрѣваніи, призмахъ, содержащихъ 2 частицы кристаллизаціонной воды $C_2H_2O_4+2H_2O$. Она обладаетъ весьма сильными кислыми, ѣдкими свойствами.— Для нея извѣстны не только кислыя соли (C_2HMO_4) и среднія ($C_2M_2O_4$), но существуетъ также, съ двуатомнымъ кальціемъ, соль (Fritzsche):

$$\left.\begin{array}{c}C_2O_2\\(Ca''Cl)'_2\end{array}\right\}O_2\ ,$$

напоминающая свинцовыя, содержащія галоидъ, соли уксусной кислоты (см. § 168).

Содержа, сравнительно, много кислорода, щавелевая кислота, свободная и въ соляхъ, легко подвергается окисленію или разложенію при нагрѣваніи, при чемъ не оставляетъ угля; ея соли съ тѣми металлами, которыхъ окислы не легко возстановляются, оставляютъ окись металла, напр.:

$$C_2Zn''O_4=CO_2+CO+Zn''O,$$

а соль, напр. серебрянная, имѣющая способность разлагаться съ легкимъ взрывомъ, даетъ чистый металлъ:

$$C_2Ag_2O_4=Ag_2+2CO_2.$$

Кислыя соли, которыя щавелевая кислота производитъ съ одноатомными металлами (напр. C_2HKO_4—такъ называемая *щавельная соль*), могутъ иногда соединяться еще со щавелевой кислотою, образуя соединеніе, соотвѣтствующее соединенію уксусной кислоты съ уксуснокислымъ каліемъ; таковъ будетъ такъ называемый, *четырех-кислый* щавелевокислый калій $C_2HKO_4+C_2H_2O_4$.—Полною нерастворимостью въ водѣ отличается, изъ числа щавелевоки-

слыхъ солей, известковая, къ образованію которой щавелевая кислота склонна настолько, что даетъ осадокъ въ растворѣ гипса, и освобождаетъ при этомъ сѣрную кислоту.

Малоновая кислота $C_3H_4O_4$, кромѣ синтетическихъ способовъ образованія, получена еще окисленіемъ яблочной (трехатомной двуосновной) кислоты $C_4H_6O_5$ хромокислымъ каліемъ съ сѣрною кислотой.—

Янтарная кислота $C_4H_6O_4$, найденная сначала, какъ указываетъ названіе, въ янтарѣ, встрѣчается въ организмахъ растительныхъ (въ полыни и проч.) и животныхъ (въ различныхъ железахъ). Она всегда образуется при окисленіи жировъ азотною кислотою, а получается, обыкновенно, замѣщеніемъ водянаго остатка посредствомъ водорода въ кислотѣ яблочной, которой известковую соль, въ смѣси съ водою и дрождями, или творогомъ, подвергаютъ для этаго броженію.—Янтарная кислота представляетъ также постоянный, хотя незначительный по количеству, продуктъ спиртоваго броженія (см. § 155).—Янтарная кислота кристаллизуется въ бѣлыхъ листоватыхъ или призматическихъ кристаллахъ, возгоняется безъ разложенія около 140°, а при 180° плавится и начинаетъ разлагаться на воду и ангидридъ.

Частица янтарно-кислаго калія можетъ соединяться съ частицей янтарной кислоты, подобно тому, какъ это дѣлаетъ щавелевая кислота.—Синтетическое образованіе янтарной кислоты изъ ціанистаго эфилена указываетъ ясно, что въ ней содержится та же группа C_2H_4 (эфиленъ), какъ въ парамолочной кислотѣ. Вѣроятно можетъ существовать еще изомерное видоизмѣненіе кислоты янтарной, соотвѣтствующее молочной кислотѣ броженія и заключающее группу C_2H_4, изъ уксуснаго альдегида (эфилиденъ). Эта эфилидено-янтарная кислота остается пока еще неизвѣстной.

Пировиннокаменная кислота $C_5H_8O_4$ получается при сухой перегонкѣ виннокаменной кислоты—безъ сомнѣнія, изъ образующейся сначала пировиноградной кислоты (см. § 181). Она приготовляется также дѣйствіемъ амальгамы натрія и воды на соотвѣтствующія непредѣльныя, изомерныя между собою, кислоты $C_5H_6O_4$ (ита-

коновую, мезаконовую и цитраконовую см. § 187). Съ пировиннокаменной кислотой, быть можетъ, изомерна *липиновая*, образующаяся, по нѣкоторымъ наблюденіямъ, при окисленіи жировъ азотною кислотою. Существованіе ея подлежитъ еще, впрочемъ, сомнѣнію (Arppe).

Высшіе члены этаго ряда, а именно—кислоты *адипиновая* $C_6H_{10}O_4$, *пимелиновая* $C_7H_{12}O_4$, *пробковая* (*субериновая*) $C_8H_{14}O_4$, *азелаиновая* $C_9H_{16}O_4$ получаются также дѣйствіемъ азотной кислоты на разныя жирныя вещества (пробковая—также дѣйствіемъ азотной кислоты на пробку и, вообще, древесину). Онѣ мало извѣстны въ чистомъ состояніи. Первая изъ нихъ или, быть можетъ, ея изомерное видоизмѣненіе, получено еще въ чистомъ видѣ дѣйствіемъ іодоводорода на кислоту слизевую (шести-атомную двуосновную) $C_6H_{10}O_8$ (Crum-Brown), чрезъ замѣщеніе въ этой послѣдней водородомъ четырехъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ. Кислота *себациновая* (сальная, пиролеиновая) $C_{10}H_{18}O_4$, происходящая сухой перегонкой олеиновой кислоты, извѣстна нѣсколько лучше; наружностью походитъ она на кислоту бензойную.—Формула $C_9H_{16}O_4$ приписывается еще кислотамъ *лепаргиловой* и *анхоиновой*, которыя тоже получены были окисленіемъ и, быть можетъ, изомерны съ азелаиновой кислотой. Точно также *ипомовая* кислота, приготовленная окисленіемъ разныхъ веществъ, добытыхъ изъ смолы ялаппы, кажется, изомерна съ себациновой.—Наконецъ, высшимъ извѣстнымъ членомъ ряда двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ будетъ, повидимому, судя по эмпирическому составу, кислота *роцеллевая* $C_{17}H_{32}O_4$, найденная въ нѣкоторыхъ красильныхъ поростахъ (рода Rocella).

Непредѣльныя двуатомныя двуосновныя кислоты.

187. Рядъ непредѣльныхъ двуатомныхъ кислотъ, относящихся къ предѣльнымъ также, какъ акриловая кислота и ея гомологи относятся къ пропіоновой и ея гомологамъ,—будетъ имѣть общую формулу $C_nH_{2n-4}O_4$, или подробнѣе $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n-2} \\ 2(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$.—Простѣйшій возможный членъ этаго ряда, до сихъ поръ, впрочемъ, еще не извѣстный,—членъ, котораго радикалъ не содержалъ бы водорода, долженъ соотвѣтствовать кислотѣ малоновой

и имѣть формулу $C_3H_2O_4 = C_3O_2{}^{\left.\begin{matrix}H\\ \\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}}$ (*). Углеводородными группами въ этихъ кислотахъ являются непредѣльные углеводороды C_nH_{2n-2}. Изомеріею этихъ углеводородныхъ группъ можетъ, также какъ и въ кислотахъ предѣльныхъ, условливаться изомерія описываемыхъ кислотъ, но въ тоже время, здѣсь, какъ и вообще у многихъ непредѣльныхъ веществъ, возможна другая причина изомеріи—различіе въ химическомъ размѣщеніи группъ $(CO,HO)'$ относительно отдѣльныхъ паевъ группы C_nH_{2n-2}, хотя эта послѣдняя группа остается въ обоихъ случаяхъ одинаковою (ср. § 114). Такимъ образомъ, напр., для кислоты $C_4H_4O_4 = \left\{\begin{matrix}C_2H_2\\ 2(CO)\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ мыслимы два разряда изомерій, условливаемые изомеріей группы C_2H_2 (ацетилена), и въ каждомъ изъ этихъ разрядовъ возможны еще два случая изомеріи, зависящіе отъ различнаго размѣщенія группъ $(CO,HO)'$. Если чрезъ A обозначимъ эти послѣднія группы, то формулы теоретически-возможныхъ изомеровъ кислоты $C_4H_4O_4$ будутъ:

$$\underbrace{\text{для } C_2H_2 = \left\{\begin{matrix}CH\\ CH\end{matrix}\right.}_{\begin{matrix}1. & & 2.\\ \left\{\begin{matrix}CHA\\ CHA\end{matrix}\right. & & \left\{\begin{matrix}CHA_2\\ CH\end{matrix}\right.\end{matrix}}, \quad \underbrace{\text{для } C_2H_2 = \left\{\begin{matrix}CH_2\\ C\end{matrix}\right.}_{\begin{matrix}3. & & 4.\\ \left\{\begin{matrix}CH_2A\\ CA\end{matrix}\right. & & \left\{\begin{matrix}CH_2\\ CA_2\end{matrix}\right.\end{matrix}}.$$

(*) Къ этой кислотѣ близка непредѣльная двуосновная кислота *кумоновая* $C_4H_2O_3$, уклоняющаяся отъ всѣхъ двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ по количеству кислорода. Она получена особыми превращеніями кислоты слизевой (ср. § 198). Кумоновая кислота гомологична, по эмпирическому составу, съ пирослизевой кислотой. Отъ этой послѣдней она отличается однакоже своею двуосновностью, доказанною фактически (Beilstein и Schmelz). Двуосновность эта, впрочемъ, вполнѣ согласуется съ теоріей: если въ кумоновой кислотѣ находятся два водяныхъ остатка, то ея не полная раціональная формула будетъ $\left.\begin{matrix}C_4O\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$, и тогда понятно, что водяные остатки, соединенные съ группой, состоящей только изъ угля и кислорода, имѣютъ кислотный характеръ.

При взглядѣ на формулы, становится очевиднымъ, что если эти изомеры, соединяясь съ водородомъ, превратятся въ предѣльное вещество, то 1-й и 3-й изъ нихъ дадутъ одну и ту же кислоту—обыкновенную (эфилено-янтарную, заключающую группу $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ и, точно также, 2-й и 4-й, изомеры дадутъ оба изомеръ янтарной кислоты—кислоту эфилидено-янтарную, содержащую группу $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$. —

Само собою разумѣется, что для кислотъ болѣе сложнаго состава и число возможныхъ изомеровъ должно быть больше, но отношенія ихъ къ предѣльнымъ двуатомнымъ двуосновнымъ кислотамъ и причины изомеріи должны быть аналогичны съ приведенными здѣсь.

Въ описываемомъ рядѣ кислотъ, дѣйствительно извѣстно довольно много изомерныхъ видоизмѣненій, которыя, переходя къ предѣлу, даютъ одну и ту же кислоту предѣльную. Такимъ образомъ, изомерныя между собою *малеиновая* и *фумаровая* кислоты $C_4H_4O_4$, обѣ производятъ, соединяясь съ водородомъ, янтарную кислоту, а три до сихъ поръ открытые изомера $C_5H_6O_4$—кислоты *итаконовая*, *мезаконовая* и *цитраконовая*—всѣ образуютъ съ водородомъ кислоту пировиннокаменную (см. выше).—

Названныя пять кислотъ, представляющія видоизмѣненія двухъ членовъ описываемаго ряда, суть наиболѣе изслѣдованные его представители.—Кислоты $C_4H_4O_4$—*фумаровая* и *малеиновая*—обѣ происходятъ при сухой перегонкѣ яблочной (трехатомной двуосновной) кислоты, вслѣдствіе потери воды:

$$\underset{\text{яблочная кислота}}{C_4H_6O_5} - H_2O = C_4H_4O_4.$$

Фумаровая кислота находится при этомъ въ остаткѣ, а малеиновая можетъ быть получена выпариваніемъ воднаго дестиллята. Фумаровая кислота встрѣчается также въ природѣ—въ нѣкоторыхъ грибахъ, поростахъ и дымянкѣ (Fumaria officinalis). Отсюда для нея еще—названіе кислоты *болетовой* и *лишайной* (Flechtensäure).—

Фумаровая и малеиновая кислоты обѣ бѣлы, кристал-

личны; изъ нихъ, фумаровая гораздо менѣе, чѣмъ малеиновая, растворима въ водѣ. Обѣ онѣ, кромѣ упомянутой выше способности соединяться съ водородомъ, при дѣйствіи іодистаго водорода или амальгамы натрія и воды, соединяются также прямо съ Br_2. При нагрѣваніи, какъ фумаровая, такъ и малеиновая кислоты, теряя воду, производятъ одно и то же вещество $C_4H_2O_3$, извѣстное подъ названіемъ *малеиноваго ангидрида* и способное дѣйствительно, соединяясь съ водою, давать малеиновую кислоту (*). Такое содержаніе даетъ возможность переходить отъ фумаровой кислоты къ кислотѣ малеиновой и, на оборотъ, малеиновая кислота, при продолжительномъ плавленіи или кипяченіи съ слабой азотной кислотой, даетъ кислоту фумаровую.—Подвергнутыя, въ видѣ солей, электролизу, фумаровая и малеиновая кислоты даютъ ацетиленъ (ср. § 110), т. е. освобождаютъ находящуюся въ нихъ углеводородную группу.—Третьимъ изомеромъ съ формулой $C_4H_4O_4$ будетъ, повидимому, кислота *изомалеиновая*, полученная изъ кислоты *изомалевой* (см. § 191), изомерной съ яблочной кислотою (Kämmerer).—

Изъ числа кислотъ $C_5H_6O_4$, *итаконовая* и *цитраконовая* происходятъ при нагрѣваніи кислоты (непредѣльной трехатомной и трехосновной) аконитовой, или кислоты предѣльной четырехатомной трехосновной лимонной, которая, теряя воду, даетъ аконитовую кислоту:

$$\underset{\text{лимонная кислота}}{C_6H_8O_7} - H_2O = \underset{\text{аконитовая кислота}}{C_6H_6O_6}$$

$$C_6H_6O_6 - CO_2 = C_5H_6O_4.$$

Отсюда видно, что происхожденіе аконитовой кислоты изъ лимонной соотвѣтствуетъ образованію кислотъ фумаровой и малеиновой изъ кислоты яблочной, а превращеніе аконитовой кислоты въ итаконовую и цитраконовую аналогично происхожденію кислотъ одноосновныхъ изъ кислотъ двуатомныхъ двуосновныхъ (ср. § 185).—Мезаконовая кислота получается превращеніемъ цитраконовой, при кипяченіи съ слабой азотной, или

(*) Летучесть малеиноваго ангидрида и его образованіе изъ фумаровой кислоты объясняетъ, почему малеиновая кислота, образующаяся при сухой перегонкѣ яблочной, находится въ дестиллятѣ.—

при нагрѣваніи съ крѣпкой іодистоводородной кислотой. Всѣ эти кислоты кристалличны; изъ нихъ, цитраконовая легко растворяется въ водѣ и плавится при 80°, итаконовая растворима нѣсколько труднѣе и плавится при 160°, мезаконовая кислота мало растворима въ холодной водѣ, плавится при 208°. Цитраконовая и итаконовая кислоты, отдѣляя при нагрѣваніи воду, даютъ одно и тоже тѣло—*ангидридъ цитраконовый* $C_6H_4O_3$, переходящій съ водою въ цитраконовую кислоту. Изъ итаконовой кислоты, такимъ образомъ, можетъ быть приготовлена цитраконовая, а эта послѣдняя превращается, продолжительнымъ нагрѣваніемъ, въ итаконовую кислоту. Мезаконовая кислота возгоняется при нагрѣваніи, не разлагаясь; ее можно превратить въ цитраконовую, вводя въ нѣкоторыя соединенія и снова выдѣляя изъ нихъ.—Всѣ эти кислоты, кромѣ способности присоединять водородъ, могутъ соединяться съ Cl_2, Br_2 (но не съ J_2), съ HCl, съ хлорноватистой кислотой $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$ и, также, съ другими различными паями и группами.

Ближайшимъ высшимъ гомологомъ кислоты итаконовой и ея изомеровъ будетъ, по эмпирической формулѣ, двуосновная кислота *муконовая* $C_6H_8O_4$ (Bode), полученная изъ особой, хлоръ содержащей, кислоты $C_6H_4Cl_2O_4$, которая приготовляется дѣйствіемъ воды на продуктъ, образующійся въ реакціи пятихлористаго фосфора со слизевою кислотою (см. § 198).—Муконовая кислота происходитъ при дѣйствіи водорода въ состояніи выдѣленія, въ силу слѣдующаго превращенія:

$$C_6H_4Cl_2O_4+3H_2=C_6H_8O_4+2HCl.$$

Она кристаллизуется въ бѣлыхъ длинныхъ призмахъ, легко растворяется въ горячей и—трудно въ холодной водѣ.—Аналогія ея съ итаконовой кислотой не полна: муконовая кислота не присоединяетъ къ себѣ водорода и не переходитъ въ адипиновую кислоту, т. е. не претерпѣваетъ превращенія, аналогичнаго переходу итаконовой кислоты въ пировиннокаменную.

Гомологами описанныхъ кислотъ по составу, но, также, не аналогами по химическому содержанію, являют-

ся далѣе кислоты *теребиновая* $C_7H_{10}O_4$ и *камфарная* $C_{10}H_{16}O_4$. Первая изъ нихъ получается при окисленіи скипидара, а вторая—камфоры, азотной кислотою. Теребиновая кислота содержится какъ одноосновная, одноатомная: щелочи замѣщаютъ въ ней металломъ только одинъ пай водорода, но образующіяся соли могутъ еще соединяться съ частицей щелочи, напр.

$$C_7H_{10}O_4+KHO=C_7H_9KO_4+H_2O,$$

а

$$C_7H_9KO_4+KHO=C_7H_{10}K_2O_5.—$$

Послѣднія соли принадлежатъ кислотѣ, которая называется *діатеребиновой*, и должпа бы имѣть формулу $C_7H_{12}O_5$, т. е. относиться къ теребиновой также, какъ яблочная къ фумаровой и ея изомерамъ. Діатеребиновая кислота, однакожъ, не существуетъ самостоятельно, и ея соли, при обработкѣ кислотами, выдѣляютъ теребиновую кислоту. Эта послѣдняя, судя по ея одноосновности, быть можетъ, имѣетъ химическое строеніе: $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_5H_8 \end{matrix}\right\} O \\ CO \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ и представляетъ двуатомный одноосновный ангидридо-гидратъ—вещество, гдѣ есть окисленный уголь, несоединенный съ водянымъ остаткомъ. Теребиновая кислота—тѣло бѣлое, кристаллическое, распадающееся при нагрѣваніи на углекислоту и пиротеребиновую кислоту (см. § 172).—Камфарная кислота представляетъ также бѣлое, кристаллическое тѣло. Она дѣйствительна аналогична съ настоящими двуатомными двуосновными кислотами, и образуетъ среднія соли, заключающія два пая одноосновныхъ металловъ. При нагрѣваніи, камфарная кислота распадается на воду и ангидридъ. Для камфарной кислоты извѣстны четыре видоизмѣненія, совершенно параллельныя видоизмѣненіямъ виннокаменной кислоты (193). Онѣ отличаются другъ отъ друга преимущественно отношеніемъ къ поляризованному лучу свѣта (см. § 101), и представляютъ, быть можетъ, случай физической изомеріи (см. § 47). Камфарная кислота, приготовленная

изъ обыкновенной (лавровой) камфоры, вращающей плоскость поляризаціи вправо, вращаетъ её также вправо, и отличается названіемъ *правой*; *лѣвая* камфарная кислота получается изъ влѣво-вращающей камфоры, находящейся въ ромашкѣ. Обѣ эти кислоты, при смѣшеніи въ равномъ количествѣ частицъ, даютъ *паракамфарную* кислоту, не дѣйствующую на поляризованный лучь, а при разложеніи эфира паракамфарной кислоты ѣдкимъ кали, получается видоизмѣненіе, также недѣйствующее на поляризованный лучъ, но отличное отъ кислоты паракамфарной.—

Кислоты двуатомныя двуосновныя высшей непредѣльности.

188. Изъ двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ высшей непредѣльности изслѣдованы преимущественно два изомерныя видоизмѣненія члена $C_8H_6O_4$, относящіяся къ одноатомной толуиловой кислотѣ и къ кислотѣ бензойной также, какъ янтарная относится къ бутириновой и къ пропіоновой. Кислоты эти несутъ названіе *фталевой (ализариновой)* и *терефталевой*. Обѣ онѣ получаются, продолжительнымъ окисляющимъ дѣйствіемъ азотной или хромовой кислоты: первая—изъ нафталина и его производныхъ, вторая—изъ скипидара, цимола и нѣкоторыхъ другихъ углеводородовъ. Наиболѣе аналогична, повидимому, съ предѣльными кислотами фталевая кислота, представляющая мелкіе, рыхлые, бѣлые кристаллы, довольно легко растворимые въ кипячей водѣ. Подобно предѣльнымъ кислотамъ, фталевая кислота распадается, при нагрѣваніи, на воду и ангидридъ, который улетучивается; при сухой перегонкѣ со щелочами, она разлагается на углекислоту и бензолъ:

$$C_8H_6O_4 - 2CO = C_6H_6.$$

Аналогія фталевой кислоты съ ароматическими кислотами выражается, кромѣ этаго образованія бензола, и въ ея способности легко подвергаться замѣщеніямъ.— Терефталевая кислота, имѣющая видъ бѣлаго, кристаллическаго порошка, также имѣетъ склонность къ замѣщеніямъ, но, при нагрѣваніи, не даетъ ангидрида, а распадается, частію—на углекислоту и бензойную кислоту, частію—на углекислоту и бензолъ. Этимъ терефталевая кислота отличается отъ фталевой.

Объ̆ кислоты оказываютъ, повидимому, мало способности къ прямымъ соединеніямъ, не смотря на значительную непредѣльность ихъ эмпирической формулы. Словомъ, въ этомъ отношеніи онѣ могутъ быть сравнены съ другими ароматическими веществами: углеводородами, одноатомными кислотами и проч.—

Гомологами этихъ двухъ кислотъ будутъ, если сдѣланныя наблюденія вѣрны, кислоты *инсолиновая* и *увитиновая* $C_9H_8O_4$, вѣроятно, изомерныя между собою. Первая, сходная съ терефталевой кислотой, происходитъ (Schwanert), вмѣстѣ съ нею, при окисленіи тиміаннаго масла (изъ растенія Thymus vulgaris); вторая, представляющая также бѣлое, кристаллическое тѣло, образуется изъ кислоты пировиноградной (см. § 181). Высшій по сложности гомологъ ряда представляетъ, быть можетъ, двуосновная кислота *гургуновая* $C_{22}H_{34}O$, найденная въ особомъ бальзамѣ (гургуновомъ, называемомъ также Woodoil), получаемомъ изъ растеній рода Dipterocarpus (Werner).—

Наконецъ, *гвайякосмольная* кислота (Guajakharzsäure) $C_{20}H_{26}O_4$ (Hlasiwetz) можетъ считаться наиболѣе непредѣльной, двуатомной двуосновной кислотой. Она находится въ гвайяковой смолѣ и представляетъ бѣлое, кристаллическое тѣло, довольно легкоплавкое и разлагающееся при нагрѣваніи.—

c) Трехатомныя кислоты или тригидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1. Трехатомныя одноосновныя кислоты.

Трехатомныя одноосновныя предѣльныя кислоты.

189. Углеводородная группа здѣсь трехатомна, и слѣдовательно, въ предѣльныхъ кислотахъ, будетъ имѣть формулу $(C_nH_{2n-1})''' = (C_nH_{2n+2}) - H_3$. Отсюда, общая формула трехатомныхъ одноосновныхъ кислотъ будетъ:

$$C_nH_{2n}O_4,\ \text{подробнѣе:}\ \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_nH_{2n-1} \end{matrix}\right\} O_2 \\ \left.\begin{matrix} C\ O \\ H \end{matrix}\right\} O. \end{matrix}\right.$$

Два водяныхъ остатка въ этихъ кислотахъ обладаютъ алкогольнымъ—, и одинъ водяной остатокъ кислотнымъ характеромъ. Руководясь соображеніями, изложенными выше по поводу двуатомныхъ одноосновныхъ и двуосновныхъ кислотъ (см. §. §. 178 и 183), не трудно далѣе сдѣлать заключеніе о возможной изомеріи производныхъ кислотъ трехатомныхъ одноосновныхъ, и объ изомеріи ихъ самихъ. Подробное разсмотрѣніе этихъ случаевъ тѣмъ менѣе необходимо, что факты здѣсь далеко еще отстали отъ теоріи.—

Что касается способовъ происхожденія этихъ кислотъ, то опять, на основаніи данныхъ, изложенныхъ выше (§ 179), можно съ большою вѣроятностью ожидать, что синтетическое образованіе ихъ достигнется превращеніемъ одноціанистыхъ производныхъ трехатомныхъ алкоголей $\left.\begin{matrix}(C_nH_{2n-1})CN \\ H_2\end{matrix}\right\}O$ и что, съ другой стороны, онѣ могутъ быть получены изъ двугалоидныхъ производныхъ кислотъ одноатомныхъ, напр. $\left\{\begin{matrix}C_nH_{2n-1}Br_2 \\ \left.\begin{matrix}C\ O \\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$, и одногалоидныхъ производныхъ кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ, напр. $\left.\begin{matrix}H \\ \left\{\begin{matrix}C_nH_{2n-1}Br \\ \left.\begin{matrix}C\ O \\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O$, посредствомъ замѣщенія галоида водянымъ остаткомъ. Кромѣ того, трехатомная одноосновная кислота, повидимому, можетъ произойти дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода на кислоту двуатомную двуосновную съ тѣмъ же количествомъ угля. Этимъ способомъ получена, при обработкѣ амальгамой натрія эфира щавелевой кислоты, смѣшаннаго съ алкоголемъ, кислота *гликолиновая* $C_2H_4O_4$, относящаяся, по всей вѣроятности, къ описываемому ряду и представляющая бѣлое, нелетучее, легко-растворимое вещество, дающее соли, соотвѣтствующія общей формулѣ $C_2H_3M'O_4$.

Наконецъ, окисленіе трехатомнаго алкоголя можетъ также дать начало трехатомной одноосновной кислотѣ. Такимъ образомъ, изъ пропилглицерина, дѣйствіемъ азотной кислоты, приготовлена *глицериновая* кислота

$C_3H_6O_4$, единственный, достаточно изслѣдованный членъ описываемаго ряда (Соколовъ, Debus):

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + O - H_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}O_3.$$

Глицериновая кислота представляетъ кислое, нелетучее и некристаллизующееся камедеобразное вещество. Ея соли имѣютъ формулу $C_3H_5MO_4$. Съ расплавленнымъ ѣдкимъ кали, она даетъ уксусную и муравейную кислоты (Atkinson), разлагаясь согласно уравненію:

$$C_3H_5KO_4 + HKO = C_2H_3KO_2 + CHKO_2 + H_2O,$$

съ іодистоводородной кислотой, обмѣниваетъ два водяныхъ остатка на водородъ и іодъ, производя одно изъ видоизмѣненій іодопропіоновой кислоты (Beilstein):

$$C_3H_6O_4 + 3HJ = C_3H_5JO_2 + 2H_2O + J_2,$$

а при нагрѣваніи, можетъ переходить въ пировиноградную кислоту (ср. § 181).

Кислоты трехатомныя одноосновныя непредѣльныя.

190. Изъ числа непредѣльныхъ кислотъ, съ четырьмя паями кислорода въ составѣ, только нѣкоторыя изъ видоизмѣненій, соотвѣтствующихъ формулѣ $C_7H_6O_4$ и принадлежащихъ, слѣдовательно, къ числу ароматическихъ веществъ, достаточно извѣстны для того, чтобы считать ихъ трехатомными одноосновными кислотами. Формула эта принадлежитъ кислотамъ *оксисалициловой*, *карбогидрохиноновой*, *протокатехиновой* и *гипогалловой*, которыя, однакоже, вообще не достаточно изслѣдованы для того, чтобы можно было положительно сказать, что всѣ онѣ изомерны между собою, и что между ними нѣтъ тѣлъ, тожественныхъ одно съ другимъ.—*Карбогидрохиноновая* кислота получена дѣйствіемъ брома на хинную (вѣроятно—пяти-атомную одноосновную, непредѣльную) кислоту (Hesse), при чемъ эта послѣдняя теряетъ водородъ и воду:

$$C_7H_{12}O_6 + Br_2 = C_7H_6O_4 + 2HBr + 2H_2O.$$

Протокатехиновая кислота приготовлена дѣйствіемъ расплавленнаго ѣдкаго кали на кислоту пипериновую

(Strecker, см. ниже въ этомъ §), *оксисалициловая* образуется реакціей ѣдкаго кали съ одноіодосалициловой кислотой $C_7H_5JO_3$ (Lautemann), а *гипогалловая*—дѣйствіемъ іодоводородной или хлороводородной кислоты на кислоту *гемипиновую*—продуктъ превращенія *наркотина*, находящагося въ опіумѣ. Гемипиновая кислота $C_{10}H_{10}O_6$ подвергается, при этомъ, слѣдующей реакціи (Matthiessen и Foster):

$$C_{10}H_{10}O_6+2HJ=C_7H_6O_4+2CH_3J+CO_2.$$

Наконецъ, еще кислота такого же состава происходитъ изъ маклюрина (ср. § 149) и гвайяковой смолы дѣйствіемъ ѣдкаго кали. Всѣ эти кислоты представляютъ кристаллическія, бѣлыя тѣла, легко растворимыя въ водѣ, алкоголѣ и эфирѣ. Всѣ онѣ, при сильномъ нагрѣваніи, даютъ углекислоту и оксифенолъ (пирокатехинъ), или его изомеръ гидрохинонъ (см. § 147), или оба изомера вмѣстѣ:

$$C_7H_6O_4-CO_2=C_6H_6O_2.$$

Карбогидрохиноновая кислота окрашиваетъ растворъ трехлористаго желѣза въ зеленый—, а оксисалициловая—въ синій цвѣтъ. Реакція эта напоминаетъ отношеніе салициловой кислоты и, аналогичныхъ съ нею, ея гомологовъ.—

Къ числу кислотъ трехатомныхъ одноосновныхъ высшей непредѣльности принадлежитъ, вѣроятно, одноосновная *ейгетиновая* кислота $C_{11}H_{12}O_4$ и, быть можетъ, также—кислоты *пипериновая* $C_{12}H_{10}O_4$ и *гидропипериновая* $C_{12}H_{12}O_4$.

Ейгетиновая кислота получена присоединеніемъ углекислоты къ ейгенолу (ейгеновой кислотѣ, см. § 147, Scheuch), подъ вліяніемъ натрія, также какъ салициловая кислота получается изъ фенола. Съ солями окиси желѣза ейгетиновая кислота даетъ темносинее окрашиваніе. *Пипериновая* кислота также одноосновна и получается дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали на *пиперинъ*—особое, сложное, содержащее азотъ вещество, находящееся въ зернахъ перца, а *гидропипериновая* происходитъ присоединеніемъ выдѣляющагося водорода къ пипериновой кислотѣ.—

Сюда ли относится одноосновная вератровая кислота $C_9H_{10}O_4$, найденная въ сѣменахъ особой породы чемерицы,—нельзя еще рѣшить.

2. Кислоты трехатомныя двуосновныя.

Трехатомныя двуосновныя предѣльныя кислоты.

191. Общая формула этихъ предѣльныхъ кислотъ, очевидно, будетъ:

$$C_nH_{2n-2}O_5,\ \text{подробнѣе}—\left.\begin{matrix}H \\ C_nH_{2n-1}\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}2(CO) \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 .$$

Отсюда видно, что къ кислотамъ двуатомнымъ двуосновнымъ ($C_nH_{2n-2}O_4$) онѣ будутъ относится также, какъ кислоты двуатомныя одноосновныя относятся къ кислотамъ одноатомнымъ. Напр:

бутириновая кислота	янтарная кислота
$\left.\begin{matrix}C_4H_7O \\ H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$
оксибутириновая кислота	яблочная (трехатомная двуосновная) кислота.
$\left.\begin{matrix}C_4H_6O \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2 \\ H_3\end{matrix}\right\}O_3.$

Факты дѣйствительно подтверждаютъ эту аналогію.—

По эмпирической формулѣ и по основности, простѣйшимъ членомъ этаго ряда является кислота *тартроновая* $C_3H_4O_5$, получаемая превращеніемъ, такъ называемой, нитровиннокаменной кислоты (Dessaignes), и обладающая способностью давать, при нагрѣваніи, полный ангидридъ кислоты гликоловой (гликолидъ) $C_2H_2O_2$:

$$C_3H_4O_5—CO_2—H_2O=C_2H_2O_2.$$

Тартроновая кислота получается также дѣйствіемъ амальгамы натрія на такъ называемую мезокзаловую кислоту $\left.\begin{matrix}C_3O_3 \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Deichsel)—вещество кислое двуосновное, содержащее окисленнаго угля болѣе, чѣмъ водяныхъ

остатковъ и, слѣдовательно, примыкающее къ ангидридогидратнымъ соединеніямъ:

$$\left.\begin{matrix}C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2+H_2=C_3H_4O_5.$$

Болѣе сложный и единственный хорошо изслѣдованный членъ этаго ряда представляетъ кислота *яблочная* (Ac. malicum) $C_4H_6O_5=\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}2(CO)\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right.$, открытая еще Scheele, и весьма распространенная въ царствѣ растительномъ—въ различныхъ плодахъ, изъ сока которыхъ (въ особенности изъ кислыхъ яблоковъ и рябины) легко добывается осажденіемъ, въ видѣ известковой или свинцовой соли.—Природная яблочная кислота вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво, весьма легко растворима въ водѣ и алкоголѣ и кристаллизуется очень трудно. Видоизмѣненіе яблочной кислоты, недѣйствующее на поляризованный лучъ, нѣсколько труднѣе растворимое и легче кристаллизующееся, получается изъ оптически-недѣйствующаго видоизмѣненія *аспарагиновой* кислоты—тѣла, имѣющаго формулу $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}2(CO)\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right.$ и относящагося къ яблочной кислотѣ такъ, какъ аланинъ относится къ молочной (см. § 179)—дѣйствіемъ кислоты азотной. То же самое, или изомерное съ этимъ, видоизмѣненіе яблочной кислоты, также недѣйствующее на поляризованный лучъ, образуется изъ однобромоянтарной кислоты $C_4H_5BrO_4$, при обработкѣ ея раствора окисью серебра (Kekulé). Это послѣднее превращеніе даетъ возможность приготовить яблочную кислоту синтетически, изъ элементовъ (начиная съ полученія эфилена и ціана, изъ которыхъ можно образовать янтарную кислоту). Наконецъ, особый изомеръ яблочной кислоты—*изомалевая* кислота найдена случайно въ жидкости, употреблявшейся для фотографическихъ работъ (Kämmerer).

Яблочная кислота, какъ двуосновная, съ одной сто-

ропы, даетъ, подобно янтарной и ея гомологамъ, кислыя и среднія соли и сложные эфиры, съ другой—,будучи трехатомной, она производитъ—замѣщеніемъ, въ одномъ случаѣ, водорода алкогольнаго, въ другомъ—,водорода кислотнаго—ряды изомерныхъ производныхъ, подобно двуатомнымъ одноосновнымъ кислотамъ.—Замѣщеніемъ водянаго (алкогольнаго) остатка водородомъ, она можетъ производить янтарную кислоту, а окисленіемъ—кислоту малоновую или, въ другихъ случаяхъ, альдегидъ уксусный и уксусную кислоту. При дѣйствіи избытка ѣдкаго кали, яблочная кислота разлагается на уксусную и щавелевую, при чемъ выдѣляется свободный водородъ:

$$C_4H_4K_2O_5 + KHO = C_2H_3KO_2 + C_2K_2O_4 + H_2.$$

При нагрѣваніи, она, подобно двуосновнымъ кислотамъ, выдѣляетъ воду, и переходитъ въ фумаровую кислоту (см. § 187). Эта послѣдняя относится, слѣдовательно, къ яблочной, по эмпирической формулѣ, какъ ангидридъ, но на самомъ дѣлѣ, случай ея образованія значительно отличается отъ образованія ангидридовъ изъ двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ. Ангидриды эти ,какъ видно, не содержатъ водяныхъ остатковъ, а въ фумаровой (и малеиновой) кислотахъ сохраняются два водяныхъ остатка кислотныхъ, бывшихъ въ кислотѣ яблочной, и слѣдовательно вода, выдѣляющаяся при нагрѣваніи этой послѣдней, происходитъ на счетъ алкогольнаго водянаго остатка и пая водорода изъ группы углеводородной $(C_2H_3)'''$.—При дѣйствіи HBr на яблочную кислоту замѣщается въ ней бромомъ алкогольный водяной остатокъ (Kekulé), а водородъ того же остатка можетъ замѣститься ацетиломъ (радикаломъ уксусной кислоты), при дѣйствіи хлорацетила (хлорангидрида уксусной кислоты, Wislicenus, ср. § 178) на яблочный эфильный сложный эфиръ—тѣло, гдѣ водородъ обоихъ кислотныхъ водяныхъ остатковъ уже замѣщенъ эфиломъ.—

Съ формулой ближайшаго высшаго гомолога яблочной кислоты $C_5H_8O_5$ извѣстны два вещества, повидимому, изомерныя, а не тожественныя между собою, получившія названіе кислотъ *цитрамалевой* (Carius) и *оксипировиннокаменной* (Simpson). Оба тѣла получены чи-

стыми реакціями и послѣднее даже—синтезомъ. *Цитрамалевая* кислота приготовлена дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода изъ *хлорцитрамалевой*, образующейся соединеніемъ цитраконовой кислоты (см. § 187) съ хлорноватистой кислотой:

хлороцитрамалевая кислота

$$C_5H_6O_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = C_5H_7ClO_5$$

цитрамалевая кислота

$$C_5H_7ClO_5 + H_2 = C_5H_8O_5 + HCl$$

Цитрамалевая кислота не кристаллизуется, а представляетъ, расплывающуюся на воздухѣ, аморфную массу.— Кислота того же состава $C_5H_8O_5$, тожественная или изомерная съ цитрамалевой, образуется, какъ думаетъ Swarts ,при дѣйствіи окиси серебра и воды на охлоренную кислоту $C_5H_7ClO_4$, получаемую прямымъ присоединеніемъ HCl къ кислотѣ итаконовой:

$$C_5H_6O_4 + HCl = C_5H_7ClO_4$$

и

$$C_5H_7ClO_4 - Cl + (HO)' = C_5H_8O_5$$

Оксипировиннокаменная кислота приготовлена дѣйствіемъ щелочи на діціангидринъ пропилглицерина, образованный двойнымъ разложеніемъ изъ дихлоргидрина $\left.\begin{matrix}[(C_3H_5)'''Cl_2]'\\H\end{matrix}\right\}O$. Діціангидринъ $\left.\begin{matrix}[(C_3H_5)'''(CN)_2]\\H\end{matrix}\right\}O$ даетъ

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\(C_3H_5)'\end{matrix}\right\}O\\ 2(C\,O)' \\ \left.\begin{matrix}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right. = C_5H_8O_5$$—кислоту способную кристаллизоваться.

Къ числу непредѣльныхъ трехатомныхъ двуосновныхъ кислотъ принадлежитъ, быть можетъ, кислота *коменовая* $C_6H_4O_5$, получаемая изъ трехосновной (и, вѣроятно, четырехатомной) *меконовой* кислоты $C_7H_4O_7$ (см. ниже), выдѣленіемъ CO_2 при нагрѣваніи. Коменовая кислота, если высказанное предположеніе вѣрно, имѣла бы ра-

ціональную формулу $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_4 H \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} 2(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}\right.$ и, по отстоянію своему отъ предѣла, отвѣчала бы углеводородамъ C_nH_{2n-4} т. е. представляла бы углеводородъ $C_4H_4 - H_3 + (HO)' + 2\left(\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O\right)'$.—Коменовая кислота представляетъ кристаллическое тѣло, довольно трудно растворимое въ водѣ. Растворъ ея обладаетъ способностью производить съ солями окиси желѣза кровянокрасное окрашеніе. Галоиды легко замѣщаютъ въ ней водородъ, подобно тому, какъ это бываетъ съ различными ароматическими веществами. При нагрѣваніи, коменовая кислота распадается на углекислоту и кислоту *пирокоменовую* (см, § 187):

$$C_6H_4O_5 - CO_2 = C_5H_4O_3.$$

Надобно замѣтить, впрочемъ, что коменовую кислоту можно счесть также веществомъ, заключающимъ только два водяные остатка. Въ такомъ случаѣ, она бы явилась тѣломъ ангидридо-гидратнымъ и была бы менѣе удалена отъ предѣла. Въ этомъ предположеніи ея строеніе выразилось бы формулой $\left\{\begin{matrix} C_4H_2O \\ \left.\begin{matrix} 2(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix}\right.$ и въ ней содержался бы окисленный уголь несоединенный съ водянымъ остаткомъ. Изъ болѣе непредѣльныхъ кислотъ описываемой группы, нѣтъ ни одной, достаточно изслѣдованной, и только *окситерефталевая* кислота $C_8H_6O_5$ будетъ представителемъ трехатомныхъ двуосновныхъ ароматическихъ кислотъ. Что она относится къ терефталевой и толуиловой кислотамъ также, какъ яблочная къ янтарной и бутириновой—видно изъ способа ея образованія. Окситерефталевая кислота получена превращеніемъ терефталевой въ нитротерефталевую кислоту, потомъ въ амидо-терефталевую и обработкой этой послѣдней азотистой кислотой (Hugo Müller), подобно тому, какъ оксибензойная получается изъ бензойной (см. § 182).—По эмпирической формулѣ, гомологичны съ окситерефталевой кислотой, тожественныя или изомерныя между собою,

кристаллическія кислоты *котарниновая* и *синапиновая* $C_{11}H_{12}O_5$. Первая приготовлена (Matthiessen и Foster) дѣйствіемъ азотной кислоты на алкалоидъ котарнинъ—продуктъ превращенія наркотина, присутствующаго въ опіумѣ, вторая—превращеніемъ азотистаго вещества *синапина*, находящагося въ сѣмянахъ бѣлой горчицы.—

Высшей по непредѣльности и сложности трехатомной двуосновной кислотой могла бы быть кислота *абіэтиновая* $C_{44}H_{64}O_5$ (Maly), происходящая дѣйствіемъ воды на смолу, вытекающую изъ хвойныхъ деревьевъ и представляющую, если сдѣланныя наблюденія точны, абіэтиновый ангидридъ $C_{44}H_{62}O_4$.

3. Кислоты трехатомныя трехосновныя.

X192. Между кислотами трехатомными трехосновными съ достовѣрностью опредѣлены: одна предѣльная кислота *карбаллиловая* и соотвѣтствующая ей непредѣльная, отличающаяся на H_2,—кислота *аконитовая*. Въ трехатомныхъ трехосновныхъ кислотахъ, углеводородная группа соединена съ тремя группами $(CO,HO)'$ и, слѣдовательно, въ первой изъ названныхъ кислотъ, эта углеводородная группа должна отвѣчать формулѣ C_nH_{2n-1} $(=C_nH_{(2n+2)-3})$, а во второй—формулѣ C_nH_{2n-3}.— Такъ какъ здѣсь всѣ три водяныхъ остатка кислотны, то понятно, что для трехосновныхъ кислотъ является возможность трехъ продуктовъ замѣщенія воднаго водорода —существованія трехъ солей, или сложныхъ эфировъ, напр: Трехатомныя трехосновныя предѣльныя и непредѣльныя кислоты.

$$\left.\begin{matrix} C_nH_{2n-1} \\ 3(CO) \\ MH_2 \end{matrix}\right\} O_3, \quad \left.\begin{matrix} C_nH_{2n-1} \\ 3(CO) \\ M_2H \end{matrix}\right\} O_3, \quad \left.\begin{matrix} C_nH_{2n-1} \\ 3(CO) \\ M_3 \end{matrix}\right\} O_3.$$

Двѣ первыя соли будутъ кислыя, послѣдняя—средняя соль.—Относительно возможныхъ случаевъ изомеріи теоретически-прилагаются здѣсь разсужденія подобныя изложеннымъ выше.

Способы образованія этихъ кислотъ аналогичны способамъ образованія кислотъ прежде описанныхъ: карбаллиловая кислота $C_6H_8O_6 = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ 3(CO) \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$ получена, дѣй-

ствіемъ щелочи, изъ трехціанистаго глицерила $C_3H_5(CN)_3$ (Simpson) и присоединеніемъ выдѣляющагося водорода къ аконитовой кислотѣ $C_6H_6O_6 = \left.\begin{cases} C_3H_3 \\ 3(CO) \\ H_3 \end{cases}\right\} O_3$, а эта послѣдняя приготовляется быстрымъ нагрѣваніемъ четырехатомной трехосновной лимонной кислоты (см. § 149)

$$C_6H_8O_7 - H_2O = C_6H_6O_6,$$

т. е. превращеніемъ, соотвѣтствующимъ переходу кислоты яблочной въ фумаровую. Аконитовая кислота, называвшаяся также *эквизетовой* (хвощевой), встрѣчается, въ видѣ солей, въ природѣ, въ растеніяхъ Aconitum, Delphinium и въ хвощахъ.—

Еще не рѣшено тожественна или изомерна съ карбаллиловой кислотой, кислота *ацеконитовая*, происходящая, въ видѣ эфира, замѣчательнымъ синтетическимъ способомъ, при дѣйствіи натрія на бромоуксусный сложный эфиръ (Baeyer):

$$3\left[\begin{matrix} C_2H_2BrO \\ K \end{matrix}\right\} O\Big] - Br_2 - HBr = \begin{matrix} C_6H_5O_3 \\ K_3 \end{matrix}\Big\} O_3 \quad (*)$$

Кислоты карбаллиловая и аконитовая представляютъ бѣлыя кристаллическія вещества, растворимыя въ водѣ, алкоголѣ и эфирѣ.—О превращеніи аконитовой кислоты въ итаконовую и мезаконовую кислоты говорено было выше (см. § 187).

Къ числу трехатомныхъ непредѣльныхъ кислотъ принадлежитъ еще, вѣроятно, трехосновная кислота *хелидоновая* $C_7H_4O_6$, которой раціональная формула могла бы, при этомъ предположеніи, быть $\left.\begin{cases} C_4H \\ 3(CO) \\ H_3 \end{cases}\right\} O_3$. Частица ея явилась бы тогда отстоящей отъ предѣла на столько же, какъ и углеводороды C_nH_{2n-4}. Кислота эта най-

(*) Вмѣстѣ съ ацеконитовой кислотой слагается, при этой реакціи, еще другая—близкая къ ней по составу, но еще не изслѣдованная—кислота *цитрацетовая*.

дена въ растеніи Chelidonium majus. Она кристаллизуется въ длинныхъ иголкахъ; при нагрѣваніи отдѣляетъ углекислоту, превращаясь, быть можетъ, въ двуосновную кислоту $C_6H_4O_4$.

d) Четырехатомныя кислоты или тетрагидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1. Четырехатомныя одноосновныя кислоты.

Четырехатомныя одноосновныя, непредѣльныя кислоты.

193. Кислоты четырехатомныя одноосновныя предѣльныя пока еще неизвѣстны, а между непредѣльными изслѣдовано болѣе вещество, извѣстное подъ названіемъ *чернильно-орѣшковой* или *галловой* кислоты $C_7H_6O_5 =$

$$\left.\begin{matrix}H_3\\ \left\{\begin{matrix}C_6H_2\\ C\,O\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O_3 \quad \left.\begin{matrix}C\,O\\ H\end{matrix}\right\}O$$

. Тѣло это представляетъ салициловую кислоту, гдѣ два пая водорода замѣщены водяными остатками. Она, какъ кажется, на самомъ дѣлѣ можетъ быть получена изъ двуіодосалициловой кислоты обмѣной іода на водяные остатки (Lautemann), и по справедливости заслуживаетъ названіе *діоксисалициловой* кислоты.—Галловая кислота значительно распространена въ растительномъ царствѣ, въ особенности въ видѣ глюкозида (сложнаго эфира глюкозы), извѣстнаго подъ названіемъ *дубильной кислоты* или *таннина*, изъ котораго (употребляя напр. чернильные орѣшки) она можетъ получаться броженіемъ, уничтожающимъ глюкозу, или также—подъ вліяніемъ различныхъ условій, вызывающихъ распаденіе таннина. Галловая кислота образуетъ бѣлые игольчатые кристаллы, растворимые легко въ кипячей—, довольно трудно—въ холодной водѣ, легко—въ алкоголѣ. При осторожномъ нагрѣваніи, она распадается на углекислоту и пирогаллинъ (діоксифенолъ, см. § 149):

$$C_7H_6O_5 - CO_2 = C_6H_6O_3.$$

При дѣйствіи сѣрной кислоты, она можетъ терять во-

ду, образуя особый ангидридъ или, быть можетъ, кислоту болѣе непредѣльную трехатомную,— такъ называемую *руфигалловую* $C_7H_4O_4$, имѣющую видъ краснаго кристаллическаго порошка.—Съ солями окиси желѣза галловая кислота даетъ темносинее окрашеніе. При дѣйствіи хлорацетила, могутъ замѣщаться въ ней всѣ три пая алкогольнаго водорода,—реакція ясно указывающая ея четырехатомность. Еще болѣе непредѣльной четырехатомной одноосновной кислотой могла бы быть кислота *опіановая* $C_{10}H_{10}O_5$—продуктъ окисленія наркотина.

2. Четырехатомныя двуосновныя кислоты.

Четырехатомныя двуосновныя кислоты. 194. Наиболѣе извѣстный представитель четырехатомныхъ двуосновныхъ предѣльныхъ кислотъ будетъ кислота *виннокаменная*, одна изъ самыхъ распространенныхъ въ растительномъ царствѣ, въ различныхъ плодахъ. По количеству угля, кислота эта соотвѣтствуетъ янтарной и яблочной, и, слѣдовательно, имѣетъ формулу $C_4H_6O_6 =$

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ \left\{\begin{matrix} C_2H_2 \\ 2CO \end{matrix}\right. \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}$$

. Она относится, по формулѣ, къ эритриту (четырехатомному алкоголю) такъ, какъ щавелевая кислота къ эфилгликолу:

$$C_4H_{10}O_4 - H_4 + O_2 = C_4H_6O_6,$$

Различныя химическія отношенія виннокаменной кислоты, вообще, слѣдуютъ тѣмъ же законамъ, какъ и описанныя выше для другихъ различныхъ кислотъ, но ея касаются, по преимуществу, наблюденія надъ изомерами, отличающимися другъ отъ друга содержаніемъ къ поляризованному лучу свѣта. Въ самомъ дѣлѣ, для виннокаменной кислоты, существуютъ различныя видоизмѣненія: *правая* (обыкновенная) виннокаменная кислота, въ особенности распространенная въ природѣ и вращающая плоскость поляризаціи вправо, *лѣвая* виннокаменная кислота, вращающая ее влѣво, *недѣйствующая* (собственно такъ называемая) виннокаменная кислота, неимѣющая вліянія на поляризованный лучъ и не способ-

ная быть разложенной на оптически-дѣятельныя видоизмѣненія, *виноградная* или *паравиннокаменная* кислота, встрѣчающаяся въ нѣкоторыхъ сортахъ винограда, недѣйствующая на поляризованный лучъ и представляющая особое соединеніе (аналогичное, вѣроятно, бутириноуксусной кислотѣ и проч.) правой и лѣвой виннокаменныхъ кислотъ, изъ которыхъ она можетъ быть получена и на которыя способна разлагаться. Къ этимъ видоизмѣненіямъ примыкаютъ: *метавиннокаменная* кислота, подобно правой виннокаменной кислотѣ, вращающая поляризованный лучъ вправо, *мезовиннокаменная* (Dessaignes), быть можетъ, тожественная (Pasteur) съ недѣйствующей виннокаменной кислотой, *гликовиннокаменная*, приготовленная синтетически (Schöyen) изъ соединенія гліоксала (см. § 108) съ ціановодородомъ, подобно тому, какъ обыкновенная молочная получается изъ уксуснаго альдегида и ціановодорода (ср. § 179), наконецъ—видоизмѣненіе, приготовленное изъ янтарной кислоты, чрезъ замѣщеніе двухъ паевъ водорода водяными остатками—кислота *діокси-янтарная*, недѣйствующая на поляризованный лучъ и принятая сначала за виноградную кислоту.—Есть ли между этими кислотами вещества, тожественныя между собою—еще предстоитъ рѣшить.

Правая виннокаменная кислота, издавна извѣстная, полученная впервые Scheele и наиболѣе изслѣдованная—добывается обыкновенно изъ виннаго камня (нечистаго кремортартара, кислой калійной соли), находящагося въ виноградномъ сокѣ. Она можетъ образоваться при окисленіи нѣкоторыхъ сахаристыхъ веществъ и тѣлъ къ нимъ близкихъ (глюкозъ, молочнаго сахара, сорбина, камеди) дѣйствіемъ азотной кислоты (Liebig).—Замѣчательно, что изъ декстроза происходитъ (если вѣрны наблюденія Hornemann'а) только правая виннокаменная кислота, изъ левюлоза—только виноградная (или, быть можетъ, недѣйствующая виннокаменная), а изъ другихъ веществъ—смѣсь обѣихъ кислотъ. Правая виннокаменная кислота представляетъ прозрачные кристаллы, одаренные правыми геміэдрическими плоскостями (ср. § 101), несодержащіе кристаллизаціонной воды, растворяющіеся въ полчасти воды и менѣе легко—въ алкоголѣ. При

нагрѣваніи, плавится около 170°—180°, потомъ переходитъ въ *метавиннокаменную* кислоту (см. выше), отличающуюся своей расплываемостью, бо̀льшею растворимостью солей и ихъ кристаллической формой.—При дальнѣйшемъ или болѣе продолжительномъ нагрѣваніи виннокаменной кислоты, происходитъ постепенное выдѣленіе воды и образованіе болѣе или менѣе полныхъ ангидридовъ,—кислыхъ, если въ нихъ еще сохраняются кислотные водяные остатки, или—не обладающихъ кислыми свойствами, когда этихъ остатковъ болѣе нѣтъ. При температурѣ еще болѣе возвышенной, начинается разложеніе съ образованіемъ пировиннокаменной и пировиноградной кислотъ (ср. §. §. 181 и 186).—Расплавленное ѣдкое кали разлагаетъ её, также какъ и яблочную кислоту, (см. § 191) на кислоты уксусную и щавелевую, но отдѣленія водорода при этомъ не происходитъ:

$$C_4H_6O_6 = C_2H_4O_2 + C_2H_2O_4.$$

При окисленіи, изъ виннокаменной кислоты, могутъ происходить: углекислота, муравейная кислота или тартроновая кислота—

$$C_4H_6O_6 + O_2 = C_3H_4O_5 + CO_2 + H_2O.$$

При дѣйствіи іодоводорода на правую виннокаменную кислоту происходитъ, замѣщеніемъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ водородомъ, янтарная кислота; такому же замѣщенію подвергается одинъ изъ этихъ водяныхъ остатковъ, при дѣйствіи бромоводорода, между тѣмъ какъ вмѣсто другаго встаетъ бромъ и происходитъ монобромоянтарная кислота (Kekulé).

Со щелочами виннокаменная кислота даетъ соли кислыя и среднія. Нѣкоторыя изъ нихъ (рвотный камень—двойная соль виннокаменнокислаго калія и стибила (Sb)') имѣютъ способность терять, при нагрѣваніи, воду, и опять переходить, при дѣйствіи воды, въ прежній видъ. Выдѣляющаяся вода образуется здѣсь, вѣроятно, на счетъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ. При дѣйствіи хлорацетила, можетъ замѣщаться (ацетиломъ), въ винно-

каменной кислотѣ, водородъ этихъ остатковъ (Wislicenus, ср. § 178).

Лѣвая виннокаменная кислота, весьма сходная съ правой, отличается отъ нея присутствіемъ на кристаллахъ лѣвыхъ геміэдрическихъ плоскостей и, также, отношеніемъ, вообще, къ тѣламъ *оптически-дѣятельнымъ* (ср. § 101). Съ оптически-дѣятельнымъ алкалоидомъ цинхонициномъ, лѣвая кислота даетъ соль труднѣе растворимую, чѣмъ правая, а изъ солей образуемыхъ съ подобнымъ же алкалоидомъ хинициномъ, напротивъ, соль праваго видоизмѣненія труднѣе растворима, чѣмъ соль лѣваго. Кромѣ того, лѣвая кислота измѣняется труднѣе правой, если она находится въ жидкости, гдѣ происходитъ развитіе низшихъ растеній (броженіе, см. §. §. 101 и 155).—Эти отношенія (Pasteur) даютъ возможность разлагать виноградную кислоту и получать лѣвую виннокаменную, уничтожая правую броженіемъ, или насыщая виноградную кислоту цинхонициномъ или хинициномъ, причемъ происходитъ смѣсь солей обоихъ видоизмѣненій. Также удается отдѣлить оба видоизмѣненія одно отъ другаго, приготовляя, изъ виноградной кислоты, двойную натріево-аммонійную соль и механически отдѣляя кристаллы съ правыми геміэдрическими плоскостями (соль правой виннокаменной кислоты) отъ кристалловъ съ лѣвыми геміэдрическими плоскостями (отъ соли лѣвиннокаменной кислоты).—

Недѣйствующая виннокаменная кислота получается, въ видѣ соли, при продолжительномъ нагрѣваніи (праваго или лѣваго) виннокаменнокислаго цинхонина. Недѣйствующее же, тожественное или изомерное съ ней видоизмѣненіе (*діокси-янтарная кислота*) и, также, неразлагаемое на правую и лѣвую кислоты (Kekulé)—приготовлено кипяченіемъ раствора двубромоянтарнокислаго серебра:

$$C_4H_2Br_2Ag_2O_4 + 2H_2O = C_4H_6O_6 + 2AgBr,$$

или кипяченіемъ двубромоянтарнокислаго кальція съ избыткомъ известковой воды (Perkin и Duppa, Kekulé). Діокси-янтарная кислота даетъ, подобно виноградной кислотѣ, кристаллы, содержащіе кристаллизаціонную воду и вывѣтривающіеся на воздухѣ, но нѣкото-

рыя ея соли отличаются нѣсколько отъ соотвѣтствующихъ солей кислоты виноградной (Kekulé). Наконецъ, недѣйствующее видоизмѣненіе или, быть можетъ, настоящая виноградная кислота происходитъ распаденіемъ, при нагрѣваніи съ водою, кислоты шести-атомной трехосновной *дезоксаловой* подобно тому, какъ изъ янтарной кислоты происходитъ пропіоновая:

$$\underset{\text{дезоксаловая кислота}}{C_5H_6O_8} - CO_2 = C_4H_6O_6.$$

Виноградная кислота, обыкновенно содержащаяся, въ маломъ количествѣ, въ винномъ камнѣ, представляетъ, по видимому, соединеніе частицы правой и частицы лѣвой виннокаменныхъ кислотъ, аналогичное кислотѣ бутирино-уксусной и т. п. Она можетъ быть приготовлена смѣшеніемъ растворовъ равныхъ количествъ правой и лѣвой кислотъ (Pasteur). При этомъ выдѣляется теплота и, вслѣдъ за тѣмъ, изъ жидкости выкристаллизовывается кислота виноградная, которая труднѣе растворима, чѣмъ виннокаменныя кислоты. Виноградная кислота образуется еще окисленіемъ дульцита; она же, или, быть можетъ, особое недѣйствующее видоизмѣненіе, происходитъ и при окисленіи нѣкоторыхъ другихъ сахаристыхъ веществъ—маннита (Carlet), сорбина (Dessaignes) и проч., а также—при окисленіи слизевой кислоты.— Виноградная кислота представляетъ безцвѣтные кристалы $C_4H_6O_6 + H_2O$, неимѣющіе геміэдрическихъ плоскостей, вывѣтривающіеся на воздухѣ и, при нагрѣваніи до 100^0, теряющіе всю кристаллизаціонную воду.— Она требуетъ для растворенія около 6 ч. воды. Возвышенная температура измѣняетъ виноградную кислоту также, какъ и виннокаменую. Между солями виноградной кислоты, известковая—отличается нерастворимостью; подобно щавелевой кислотѣ, виноградная даетъ осадокъ въ растворѣ гипса.

Съ винокаменной кислотой гомологичны: *гомовинно-каменная* $C_5H_8O_6 = \left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{c} H_2 \\ C_3H_4 \end{array}\right\} O_2 \\ \left.\begin{array}{c} 2(CO) \\ H_2 \end{array}\right\} O_2 \end{array}\right.$ и тожественная или

изомерная съ ней, такъ называемая, *гликоло-яблочная* кислота. Вещество, получившее послѣднее названіе, приготовлено дѣйствіемъ амальгамы натрія на эфильный эфиръ щавелевой кислоты $C_2(C_2H_5)_2O_4$ (Löwig), а тѣло, названное гомовиннокаменной кислотой (Kekulè), получено замѣщеніемъ брома водяными остатками въ двубромопировиннокаменной кислотѣ $C_5H_6Br_2O_4$, которая, въ свой чередъ, образуется присоединеніемъ Br_2 къ кислотѣ итаконовой (см. § 187). Реакція эта, очевидно, аналогична превращенію двубромоянтарной кислоты въ одно изъ недѣйствующихъ видоизмѣненій виннокаменной кислоты.—Гомовиннокаменная кислота весьма легко растворима въ водѣ и трудно кристаллизуется.—

Что касается непредѣльныхъ четырехатомныхъ двуосновныхъ кислотъ, то изъ нихъ съ достовѣрностью неизвѣстно ни одной. По эмпирическому составу и по двуосновности, сюда могла бы, по видимому, отнестись кислота *карминная* $C_9H_{10}O_6$ (Schaller), отличающаяся однакоже своею окрашенностью. Она находится въ кошенили, и можетъ быть получена въ кристаллизованномъ состояніи.—

3. Четырехатомныя трехосновныя кислоты.

Четырехатомныя трехосновныя предѣльныя и непредѣльныя кислоты.

195. Представителемъ четырехатомныхъ трехосновныхъ предѣльныхъ кислотъ будетъ кислота *лимонная* $C_6H_8O_7 =$

$$\left.\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} C_3H_4 \\ 3(CO) \end{matrix}\right. \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O_3 \end{matrix}$$

. Подобно виннокаменной кислотѣ, она открыта еще Scheele, и также весьма распространена въ различныхъ растеніяхъ—въ плодахъ, а иногда, въ стебляхъ или корняхъ. Лимонная кислота (Ac. citricum), какъ показываетъ названіе, находится и въ лимонахъ и добывается преимущественно изъ ихъ сока. Химическими превращеніями, она до сихъ поръ не получена, но естественно полагать, что если одинъ пай водорода въ карбаллиловой кислотѣ (см. § 192) замѣстить водянымъ остаткомъ, то получится лимонная кислота или ея изомеръ, подобно тому, какъ изъ янтарной кислоты проис-

ходитъ яблочная.—

Лимонная кислота представляетъ безцвѣтные кристаллы, содержащіе воду и весьма легко растворимые въ водѣ.—При нагрѣваніи она плавится, и потомъ, выдѣляя воду, даетъ аконитовую кислоту (см. § 192), а при болѣе продолжительномъ нагрѣваніи, теряя углекислоту, производитъ кислоты цитраконовую и итаконовую, или даже, при дальнѣйшемъ выдѣленіи воды,—ангидридъ цитраконовый. При дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали, она разлагается на щавелевую и уксусную кислоты:

$$C_6H_8O_7 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_2H_4O_2.$$

Лимонная кислота легко подвергается окисленію, распадаясь при этомъ, и производя, смотря по условіямъ, или ацетонъ (см. § 168), или муравейную кислоту, или уксусную и щавелевую кислоты.—Что касается образованія лимоннокислыхъ солей и эфировъ, то здѣсь существуютъ три степени замѣщенія кислотнаго водорода, а при дѣйствіи хлорацетила можетъ быть замѣщенъ (ацетиломъ) и водородъ алкогольнаго водянаго остатка (Wislicenus).

Непредѣльною четырехатомною, трехосновною кислотою могла бы, по видимому, быть кислота *камфрезиновая* $C_{10}H_{14}O_7$ (Schwanert)—некристаллическое вещество, полученное при дѣйствіи азотной кислоты изъ камфоры, различныхъ смолъ и летучихъ маслъ.

Еще болѣе непредѣльную четырехатомную кислоту представляетъ, быть можетъ, трехосновная *меконовая* кислота $C_7H_4O_7$. Впрочемъ, легко быть можетъ, что вещество это окажется ангидридо-гидратомъ—тѣломъ содержащимъ окисленный уголь, не соединенный съ водянымъ остаткомъ. Раціональная формула меконовой кислоты была бы:

въ 1-мъ случаѣ

$$\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_4 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} 3(CO) \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 \end{matrix}\right.$$

во 2-мъ случаѣ

$$\left\{\begin{matrix} C_4HO \\ \left.\begin{matrix} 3(CO) \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 \end{matrix}\right.$$

Непосредственное выдѣленіе изъ меконовой кислоты, при нагрѣваніи, углекислоты а не воды (какъ бываетъ у большинства кислотъ, содержащихъ алкогольный водородъ) говоритъ, кажется, въ пользу втораго предположенія. Меконовая кислота находится въ опіумѣ, изъ котораго и добывается. Она кристаллизуется съ тремя частицами кристаллизаціонной воды и теряетъ её при нагрѣваніи до 100°, въ холодной водѣ растворяется трудно, легче—въ горячей. При нагрѣваніи, весьма легко разлагается на углекислоту и двуосновную коменовую кислоту (см. § 191):

$$C_7H_4O_7 - CO_2 = C_6H_4O_5.$$

Съ солями окиси желѣза, меконовая кислота, подобно происходящимъ отъ нея коменовой и пирокоменовой кислотамъ, даетъ красное окрашеніе.

Четырехатомныя четырехосновныя кислоты, въ настоящее время, неизвѣстны.

е.) Пяти-атомныя кислоты или пентагидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

1.) Пяти-атомныя одноосновныя кислоты.

196. До сихъ поръ неизвѣстно съ достовѣрностью ни одной предѣльной кислоты этаго разряда, къ непредѣльнымъ же могла бы, повидимому, принадлежать кислота *изодигликолэфиленовая* $C_6H_{10}O_6$, полученная (Barth и Hlasiwetz), при обработкѣ окисью серебра или щелочами, продукта дѣйствія брома на молочный сахаръ. Изодигликолэфиленовая кислота представляетъ кристаллическую, нелетучую, расплывающуюся массу, дѣйствуетъ на поляризованный лучъ и даетъ соли состава $C_6H_9M'O_6$. При дѣйствіи азотной кислоты, она превращается въ слизевую кислоту, а съ расплавленнымъ ѣдкимъ кали даетъ уксусную и щавелевую кислоты. Пяти-атомныя одноосновныя кислоты.

Къ описываемой группѣ принадлежитъ далѣе, вѣроятно, кислота *хинная* $C_7H_{12}O_6$, которой раціональная формула, въ этомъ предположеніи, была бы $\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_6H_7 \\ C\ O \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_4 \\ \\ O \end{matrix}$. Кислота эта, дающая соли состава $C_7H_{11}MO_6$, найдена (въ видѣ известковой соли) не только въ хинныхъ коркахъ, но также въ кофе и въ черникѣ (Vaccinium mirtillus). Судя по превращеніямъ, хинная кислота находится въ близкомъ отношеніи къ нѣкоторымъ ароматическимъ веществамъ, и, вѣроятно, эта близость условливается аналогіею строенія ея углеводородной группы съ тѣми, которыя содержатся въ этихъ веществахъ. Хинная кислота кристаллизуется въ безцвѣтныхъ призмахъ, легко растворимыхъ въ водѣ. Растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. По отношеніямъ своимъ къ нѣкоторымъ реагентамъ, хинная кислота значительно уклоняется отъ различныхъ другихъ многоатомныхъ кислотъ, описанныхъ выше. При нагрѣваніи, она плавится, теряя воду, и застываетъ потомъ въ некристаллическую прозрачную массу. Растворяясь въ водѣ, эта послѣдняя даетъ при кристаллизаціи вещество $C_7H_{10}O_5$ *(хинидъ)*, которое можетъ быть разсматриваемо, какъ ангидридъ хинной кислоты. При болѣе сильномъ нагрѣваніи, хинная кислота разлагается, производя *гидрохинонъ* (ср. § 147), бензолъ, фенолъ, бензойную кислоту и газы. Перекись свинца, дѣйствуя на ея растворъ, превращаетъ её, съ отдѣленіемъ углекислоты, въ *гидрохинонъ:*

$$C_7H_{12}O_6+O=C_6H_6O_2+CO_2+3H_2O.$$

Съ перекисью марганца и сѣрной кислотой хинная кислота даетъ желтое, кристаллическое летучее тѣло— *хинонъ* $C_6H_4O_2$ и муравейную кислоту:

$$C_7H_{12}O_6+O=C_6H_4O_2+CH_2O_2+3H_2O.$$

Іодоводородъ не замѣщаетъ въ хинной кислотѣ алкогольные водяные остатки водородомъ, какъ это бываетъ

обыкновенно въ многогидратныхъ веществахъ, а превращаетъ ее въ кислоту бензойную:

$$C_7H_{12}O_6 + 2HJ = C_7H_6O_2 + 4H_2O + J_2.$$

2. Пяти-атомныя двуосновныя и трехосновныя кислоты.

197. Пяти-атомныхъ четырехосновныхъ и пяти-атомныхъ пяти-основныхъ кислотъ еще неизвѣстно, и представителями предѣльныхъ кислотъ этой атомности могутъ считаться только двуосновная кислота *апосорбиновая* $C_5H_8O_7 = \left.\begin{matrix} H_3 \\ (C_3H_3)^v \end{matrix}\right\} O_3 \; \left.\begin{matrix} 2(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ и трехосновная *дезокзаловая* кислота $C_5H_6O_8 = \left.\begin{matrix} H_2 \\ (C_2H)^v \end{matrix}\right\} O_2 \; \left.\begin{matrix} 3(CO) \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$. Первая представляетъ одинъ изъ продуктовъ окисленія сахаристаго вещества—сорбина азотною кислотою (Dessaignes), и представляетъ легко растворимое кристаллическое вещество, вторая—образуется (въ видѣ сложныхъ эфировъ) реакціей, ходъ которой еще не достаточно выясненъ, а именно—при дѣйствіи амальгамы натрія на сложные эфиры щавелевой кислоты. Такъ какъ дезокзаловая кислота происходитъ при этомъ одинаково, какъ изъ эфильнаго—(Löwig), такъ и изъ амильнаго щавельнаго эфира (Gerdemann), то очевидно, что алкогольный радикалъ не учавствуетъ въ ея образованіи, и что она возникаетъ только на счетъ радикала щавелевой кислоты.—Дезокзаловая кислота представляетъ расплывающуюся на воздухѣ, кристаллическую массу; при нагрѣваніи, теряя углекислоту, она даетъ кислоту недѣйствующую виннокаменную или виноградную (см. § 104).

Пяти-атомныя многоосновныя кислоты.

f.) Шести-атомныя кислоты или гексагидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

198. Извѣстны только предѣльные представители этаго отдѣла, а именно, изомерныя между собою, двухоснов-

Шести-атомныя кислоты.

ныя кислоты *сахарная* и *слизевая* (Ac. mucicum)

$$C_6H_{10}O_8 = \left.\begin{matrix} H_4 \\ C_4H_4 \\ 2(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_4 \\ O_2 \end{matrix}$$

. Третье тѣло, примыкающее, быть можетъ, сюда же, будетъ кислота *маннитовая* $C_6H_{12}O_7$, которая, по своей эмпирической формулѣ, относится къ маниту также, какъ уксусная къ эфильному алкоголю. Маннитовая кислота однакоже, по видимому, двуосновна (Gorup-Besanez), между тѣмъ какъ, по способу происхожденія изъ маннита (окисленіемъ его раствора на воздухѣ, при помощи платиноваго порошка), она должна бы быть шести-атомною одноосновною:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_8 \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6 + O - H_2 = \left\{\begin{matrix} H_5 \\ C_5H_6 \\ C\ O \\ H \end{matrix}\right. \begin{matrix} O_5 \\ O \end{matrix}$$

Слизевая и сахарная кислоты, по составу своему, относятся къ манниту также, какъ напр. янтарная кислота къ бутилгликолю:

$$\underset{\text{маннитъ}}{C_6H_{14}O_6} + O_2 - 2H_2 = C_6H_{10}O_8.$$

Обѣ эти кислоты, открытыя еще Scheele, получаются осторожнымъ окисленіемъ сахаристыхъ веществъ и нѣкоторыхъ тѣлъ, имъ сродныхъ, азотною кислотою. При этомъ, однѣ вещества (тростниковый или обыкновенный сахаръ, глюкозы, маннитъ) даютъ только сахарную кислоту, другія (молочный сахаръ, галактозъ, дульцитъ, аравійская камедь, трагантъ)—слизевую кислоту,—одну или вмѣстѣ съ сахарной кислотою.—По свойствамъ, обѣ кислоты значительно разнятся. *Сахарная* кислота представляетъ некристаллизующееся вещество, расплывающееся отъ влажности воздуха. Приготовленная изъ тростниковаго сахара, она вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Сахарная кислота весьма легко окисляется: съ перекисью марганца и сѣрной кислотой даетъ муравейную кислоту, съ азотной кислотой—правую виннокамен-

ную (Liebig) и, наконецъ—щавелевую. Щелочи разлагаютъ ее при нагрѣваніи на уксусную и щавелевую кислоты.—*Слизевая* кислота имѣетъ видъ бѣлаго кристаллическаго порошка; она почти не растворима въ холодной водѣ, и трудно растворима въ горячей. При окисленіи, даетъ, подобно сахарной, муравейную кислоту или виннокаменную (недѣйствующее измѣненіе или, быть можетъ, виноградную) и щавелевую кислоты. При нагрѣваніи, слизевая кислота плавится и производитъ пирослизевую кислоту (см. § 181):

$$C_6H_{10}O_8 = C_5H_4O_3 + CO_2 + 3H_2O.$$

При продолжительномъ нагрѣваніи въ растворѣ, она можетъ переходить, если справедливо наблюденіе Malaguti, въ изомерное видоизмѣненіе *парaслизевую* кислоту.—Іодоводородная кислота превращаетъ слизевую кислоту въ двуатомную двуосновную кислоту адипиновую (см. § 186) $C_6H_{10}O_4$ (Crum-Brown). Шести-атомность слизевой кислоты вполнѣ обнаруживается при дѣйствіи хлорацетила на ея эфильный сложный эфиръ $C_6H_8(C_2H_5)_2O_8$, въ которомъ 4 пая воднаго алкогольнаго водорода замѣщаются при этомъ ацетиломъ (Вериго).—Подъ вліяніемъ брома, слизевая кислота, въ водномъ растворѣ, претерпѣваетъ особое распаденіе съ отдѣленіемъ углекислоты и образованіемъ особаго обромленнаго тѣла—кислоты *мукобромовой* $C_4H_2Br_2O_3$, которая близка по составу къ кумоновой кислотѣ $C_4H_2O_3$ (см. § 187) и даетъ эту послѣднюю, при дѣйствіи барита (Beilstein и Schmelz).—

Количество водяныхъ остатковъ, содержащихся въ извѣстныхъ до сихъ поръ кислотахъ, не идетъ далѣе шести также, какъ и въ алкоголяхъ. Шести-атомность представляетъ, такимъ образомъ, въ настоящее время, высшую извѣстную границу атомности кислотъ и алкоголей.—

Общія замѣчанія объ эмпирическомъ составѣ кислотъ.

199. Эмпирическія формулы кислотъ одинаковой предѣльности измѣняются, какъ можно видѣть изъ всего вышеизложеннаго, правильно (ср. § 74) съ измѣненіемъ атомности и основности. Оба эти измѣненія находятся въ опредѣленной связи между собою.—

Увеличеніе атомности на единицу, безъ измѣненія основности, условливаетъ у кислотъ, какъ и у алкоголей, увеличеніе количества кислорода въ эмпирической формулѣ на одинъ пай. Такое отношеніе будетъ существовать, напр. между кислотами:

	пропіоновой	молочными	глицериновой
	$C_3H_6O_2$	$C_3H_6O_3$	$C_3H_6O_4$
	янтарной	яблочной	виннокаменной
или	$C_4H_6O_4$	$C_4H_6O_5$	$C_4H_6O_6$

Возвышеніе основности на единицу, безъ измѣненія атомности, сопутствуется вообще увеличеніемъ количества кислорода и уменьшеніемъ количества водорода на два пая. Примѣромъ могутъ служить кислоты:

капроновая (одноосновная)	адипиновая (двуосновная)	карбаллиловая (трехосновная)
$C_6H_{12}O_2$	$C_6H_{10}O_4$	$C_6H_8O_6$.

При измѣненіи атомности и основности происходятъ, разумѣется, оба измѣненія эмпирическаго состава вмѣстѣ.

Въ кислотахъ, содержащихъ углеводородную группу одного и того же эмпирическаго состава и обладающихъ одинаковою атомностью, возрастаютъ, по мѣрѣ увеличенія основности, количества угля и кислорода. Также возрастаютъ онѣ, и притомъ, для кислорода, быстрѣе (на два пая), если количество угля въ группѣ углеводородной остается одно и то же, а основность кислоты увеличивается т. е. водородъ углеводородной группы замѣняется группами $\left[\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\Big\} O\right]'$. Первое изъ этихъ отношеній существуетъ напр. для кислотъ:

молочной		янтарной
$C_3H_6O_3$	и	$C_4H_6O_4$

Второе отношеніе имѣетъ мѣсто для кислотъ:

бутириновой	пировиннокаменной	карбаллиловой
$C_4H_8O_2$	$C_5H_8O_4$	$C_6H_8O_6$.

Словомъ, изъ предѣльныхъ кислотъ, по эмпирическимъ формуламъ ихъ, могутъ быть составляемы ряды, въ членахъ которыхъ извѣстныя элементарныя составныя части находятся въ одинаковомъ числѣ паевъ, между тѣмъ

какъ число паевъ другихъ составныхъ частей измѣняется правильно, вмѣстѣ съ послѣдовательнымъ измѣненіемъ опредѣленнаго химическаго отношенія. Если же разсматривать вмѣстѣ съ тѣмъ и кислоты непредѣльныя, то, кромѣ подобныхъ же отношеній, является еще возможность случаевъ метамеріи (*) и полимеріи (см. § § 42, 43 и 44).

Въ самомъ дѣлѣ, напр. кислоты малеиновая и фумаровая $C_4H_4O_4$ полимерны съ аконитовой $C_6H_6O_6$.—Полимерна со всѣми ими будетъ также (если существуетъ) кислота $C_2H_2O_2$, представляющая низшій гомологъ акриловой кислоты.—Метамерны могутъ быть нѣкоторыя непредѣльныя кислоты съ кислотами предѣльными; напр. трехатомная одноосновная (еще не открытая) кислота $C_3H_4O_4$, относящаяся къ глицериновой такъ, какъ акриловая относится къ пропіоновой, была бы метамерна съ малоновой кислотой и т. п.

200. Изъ частнаго описанія видно, что многія изъ многоатомныхъ многоосновныхъ кислотъ способны, при дѣйствіи возвышенной температуры или извѣстнаго реагента, или того и другаго вмѣстѣ, претерпѣвать распаденіе и производить новыя кислоты меньшей атомности или основности. Правильность такихъ превращеній совпадаетъ съ только-что указанными правильностями состава. Такъ, вообще, при нагрѣваніи, изъ многоатомныхъ многоосновныхъ кислотъ выдѣляется или вода, или углекислота, часто сначала—первая, а потомъ и вторая. Если въ образованіи выдѣляющейся воды участвовали водяные остатки кислотные, то основность кислоты убываетъ, а если такихъ водяныхъ остатковъ болѣе не остается, то происходитъ некислое тѣло той же предѣльности, какъ

Общія замѣчанія о превращеніяхъ одной кислоты въ другую.

(*) Опредѣленіе *изомеріи* и *метамеріи*, данное въ § 44, правильнѣе будетъ измѣнить слѣдующимъ образомъ: *изомерны* тѣла, заключающія *простые* радикалы (см. § 43) одинаковаго *эмпирическаго* состава и одинаковымъ образомъ связанные между собою,—*метамерны* вещества, въ которыхъ эмпирическій составъ *простыхъ* радикаловъ различенъ, или тѣ, въ которыхъ, при одинаковости эмпирическаго состава этихъ радикаловъ, различенъ способъ ихъ связи. Изомерныя тѣла будутъ, слѣдовательно, отличаться другъ отъ друга *только* химическимъ строеніемъ *простыхъ* радикаловъ.—

была сама кислота—полный ангидридъ кислоты:

кислота молочная — лактидъ

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_3H_4O \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} - H_2O = C_3H_4O_2$$

кислота янтарная — ангидридъ янтарный

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 - H_2O = C_4H_4O_3.$$

Другой случай, наружно похожій на первый, но совершенно отличный отъ него по своему значенію, имѣетъ мѣсто, если выдѣленіе воды произошло на счет алкогольныхъ водяныхъ остатковъ и водорода углеводородной группы, (*) между тѣмъ какъ кислотные водяные остатки сохранились не тронутыми. Предѣльная кислота даетъ, такимъ образомъ, непредѣльную съ меньшею атомностью, но съ той же основностью, какъ был сама она. Напр.

яблочная кислота — фумаровая и малеиновыя кислоты

$$\left.\begin{matrix} H \\ \begin{cases} C_2H_3 \\ 2(CO) \end{cases} \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O_2 \end{matrix} - H_2O = \begin{cases} C_2H_2 \\ 2(CO) \end{cases} \left.\begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

лимонная кислота — аконитовая кислота

$$\left.\begin{matrix} H \\ \begin{cases} C_3H_4 \\ 3(CO) \end{cases} \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O_3 \end{matrix} - H_2O = \begin{cases} C_3H_3 \\ 3(CO) \end{cases} \left.\begin{matrix} \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3.$$

Выдѣленіе углекислоты происходитъ всегда на счет окисленнаго углерода. Условливая убыль группъ $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ оно ведетъ къ уменьшенію основности, пропорціональн но количеству выдѣлившейся углекислоты. Водород

(*) Такая способность углеводородной группы отдавать свой водородъ, безъ сомнѣнія, условливается ея строеніемъ. Можно думат что это послѣднее имѣетъ аналогію съ химическимъ строеніемъ р дикала тѣхъ псейдоалкоголей, которые особенно легко разлагаются н воду и углеводородъ, какъ это дѣлаетъ, напр., такъ называемы *амиленгидратъ* (см. § 136). Вѣроятно существуютъ изомеры кислот яблочной, лимонной и проч., болѣе склонные превращаться въ другом направленіи, точно также, какъ существуютъ алкоголи, изомерны съ амиленгидратомъ, и менѣе-легко разлагающіеся на воду и амилен

группъ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ присоединяется здѣсь къ углеводородной группѣ, насыщая сродство, которое связывало $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$. Предѣльность кислоты при этомъ не измѣняется. Такому превращенію помогаютъ, не рѣдко, щелочи. Напр.

янтарная кислота — пропіоновая кислота

$$\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\ \left.\begin{matrix}2(CO)\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right. - CO_2 = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ \left.\begin{matrix}C\ O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

аконитовая кислота — итаконовая кислота и ея изомеры

$$\left\{\begin{matrix}C_3H_3\\ \left.\begin{matrix}3(CO)\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\end{matrix}\right. - CO_2 = \left\{\begin{matrix}C_3H_4\\ \left.\begin{matrix}2(CO)\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right.$$

дезокзаловая кислота — одна изъ виннокаменныхъ кислотъ

$$\left.\begin{matrix}H_2\\ \left\{\begin{matrix}C_2H\\3(CO)\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O_2 \;\; \left.\begin{matrix}\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 - CO_2 = \left.\begin{matrix}H_2\\ \left\{\begin{matrix}C_2H_2\\2(CO)\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O_2 \;\; \left.\begin{matrix}\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Иногда, превращеніе съ выдѣленіемъ воды или углекислоты происходитъ при содѣйствіи окисленія—кислорода, приходящаго извнѣ. Въ такомъ случаѣ, образующаяся кислота отличается отъ первоначальной убылью кислорода меньшей, чѣмъ та, которая бываетъ въ случаяхъ подобнаго же превращенія, происходящаго безъ содѣйствія окисляющихъ веществъ.—

Наконецъ, постепенное уменьшеніе атомности, съ сохраненіемъ основности—уменьшеніе, отличающееся правильностью—легко происходитъ (какъ показываютъ многіе частные случаи, описанные выше) дѣйствіемъ іодоводорода.

Многимъ изъ этихъ общихъ превращеній, характеризующихся вообще убылью элементарныхъ паевъ въ частицѣ, соотвѣтствуютъ превращенія обратныя, синтетическія, гдѣ число паевъ въ частицѣ возрастаетъ: таковы описанные выше переходы отъ кислотъ уксусной и пропіоновой въ малоновую и янтарную, или отъ тѣхъ же кислотъ въ гликоловую и молочныя кислоты и проч.

Неполная аналогія превращеній, являющаяся у кис-

лотъ по видимому аналогичныхъ объясняется, вѣроятно, также какъ и въ другихъ разрядахъ веществъ, тѣмъ, что для каждой кислоты могутъ существовать различныя изомерныя видоизмѣненія, остающіяся еще большею частію неизвѣстными, и что тѣ видоизмѣненія, которыя нынѣ изслѣдованы, не всегда дѣйствительно аналогичны— не всегда соотвѣтствуютъ одно другому по своему химическому строенію.—

Группа 5-я. ТІОКИСЛОТЫ ИЛИ СУЛЬФГИДРАТЫ ОКСИ-УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Общая характеристика. Способы образованія.

201. Тіокислоты относятся къ кислотамъ также, какъ меркаптаны къ алкоголямъ, и дѣйствительно, между тіокислотами и меркаптанами существуетъ аналогія, выражающаяся въ большинствѣ способовъ ихъ образованія и превращеній. Въ группѣ тіокислотъ изслѣдовано, впрочемъ, еще весьма мало членовъ.

Судя по сдѣланнымъ до нынѣ наблюденіямъ тіокислоты вообще могутъ получаться двойными разложеніями соотвѣтствующихъ галоидангидридовъ съ сульфгидратомъ калія или сѣрнистымъ каліемъ.

Такимъ образомъ получены тіокислоты въ слѣдующихъ реакціяхъ:

хлорацетилъ; тіо-уксусная кислота

$$C_2H_3OCl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S + KCl$$

хлорбензоилъ; тіо-бензойно-кислый калій

$$C_7H_5OCl + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}S + KCl \text{ (Cloez)}$$

моно-хлороуксусная кислота или 1-й хлорангидридъ гликоловой кислоты; моно-тіогликоловая кислота

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \begin{matrix}H\\C_2H_2O\\H\end{matrix}\begin{matrix}\}S\\\}O\end{matrix} + KCl. \text{ (Carius).}$$

моно-хлоропропіоно-кислый калій (соль 1-го хлорангидрида молочной кислоты); моно-тіомолочно-кислый калій

$$\left.\begin{matrix}C_3H_4ClO\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \begin{matrix}H\\C_3H_4O\\K\end{matrix}\begin{matrix}\}S\\\}O\end{matrix} + KCl \text{ (Carius)}$$

моно-бромоянтарная кислота + ... = моно-тіояблочно-кислый калій

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3BrO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} S = \begin{matrix} K \\ C_4H_3O_2 \\ H_2 \end{matrix} \begin{matrix} \}S \\ \\ \}O_2 \end{matrix} + KBr \text{ (Carius)}$$

1-й хлорангидридъ салициловой кислоты + ... = моно-тіосалицило-кислый калій

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4ClO \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} S = \begin{matrix} K \\ C_7H_4O \\ H \end{matrix} \begin{matrix} \}S \\ \\ \}O \end{matrix} + KCl \text{ (Carius)}$$

Подобнымъ же образомъ, при употребленіи полныхъ галоидангидридовъ, могутъ быть, безъ сомнѣнія, получены полные сульфгидраты т. е. аналоги кислотъ, гдѣ нѣтъ болѣе водяныхъ остатковъ, а находятся только остатки (HS). Процессомъ возстановленія, напоминающимъ происхожденіе меркаптановъ, получена тіоуксусная кислота, при дѣйствіи выдѣляющагося водорода на хлорангидридъ, такъ называемой, сульфо-уксусной кислоты.

Кромѣ того, замѣщеніемъ кислорода сѣрою, могутъ быть получаемы нѣкоторыя тіокислоты изъ соотвѣтствующихъ кислотъ, при дѣйствіи трехсѣрнистаго или пятисѣрнистаго фосфора.—Этимъ именно способомъ приготовлены тіоуксусная (Kekulé) и тіо-бутириновая кислоты (Ulrich), между тѣмъ какъ тіо-муравейная кислота не образуется при дѣйствіи сѣрнистаго фосфора на муравейную кислоту (Hurst), и остается до сихъ поръ еще неизвѣстною.—

Само собою разумѣется, что касательно случаевъ изомеріи, возможныхъ у тіокислотъ, прилагаются вообще всѣ соображенія, высказанныя выше, по поводу изомеріи кислотъ; но, сверхъ того, здѣсь еще мыслимы особые случаи изомеріи тѣхъ неполныхъ сульфгидратовъ (тіокислотъ еще содержащихъ водяные остатки), которые соотвѣтствуютъ кислотамъ, обладающимъ основностью меньшею, чѣмъ атомность. Въ самомъ дѣлѣ, производныя этихъ послѣднихъ представляютъ случаи изомеріи, условливаемые тѣмъ, что единицы сродства, которыми радикалъ связываетъ водяные остатки, неравнокачественны, и принадлежатъ частію окисленнымъ—,частію гидрогенизированнымъ паямъ угля (ср. §§

178 и 191). Та же самая причина, очевидно, можетъ вызвать изомерію тіокислотъ. Для гликоловой кислоты теоретически-возможны, напр., два различныхъ случая—, а для какого либо видоизмѣненія яблочной кислоты съ опредѣленнымъ строеніемъ группы C_2H_3—четыре различныхъ случая неполнаго замѣщенія воднаго кислорода сѣрою:

однотіо-гликоловыя кислоты

1.
$$\left.\begin{array}{r} H \\ \{CH_2 \end{array}\right\}S \quad \left.\begin{array}{r} \{CO \\ H \end{array}\right\}O$$

2.
$$\left.\begin{array}{r} H \\ \{CH_2 \end{array}\right\}O \quad \left.\begin{array}{r} \{CO \\ H \end{array}\right\}S$$

однотіо-яблочныя кислоты

1.
$$\left.\begin{array}{r} H \\ \{C_2H_3 \end{array}\right\}S \quad \left.\begin{array}{r} \{2(CO) \\ H_2 \end{array}\right\}O_2$$

2.
$$\left.\begin{array}{r} H \\ \{C_2H_3 \end{array}\right\}O \quad \{2(CO)\}O \quad H_2\}S$$

двутіо-яблочныя кислоты

1.
$$\left.\begin{array}{r} H \\ \{C_2H_3 \end{array}\right\}S \quad \{2(CO)\}O \quad H\}S$$

2.
$$\left.\begin{array}{r} H \\ \{C_2H_3 \end{array}\right\}O \quad \left.\begin{array}{r} \{2(CO) \\ H_2 \end{array}\right\}S_2 \; :$$

О физическихъ свойствахъ тіо-кислотъ, извѣстныхъ нынѣ, нельзя сказать ничего обшаго: *тіо-уксусная* кислота представляетъ жидкость, пахнущую уксусомъ и сѣроводородомъ, кипящую при 90°, растворимую въ водѣ, алкоголѣ и эфирѣ; *тіо-бутириновая* кислота также жидка; *тіобензойная* тверда и способна кристаллизоваться, *монотіо-молочная* также, а *монотіо-гликоловая* и *монотіо-салициловая* кислоты представляютъ аморфныя вещества.

Относительно, изслѣдованныхъ до нынѣ, химическихъ превращеній тіо-кислотъ, стоитъ въ особенности замѣтить, что нѣкоторыя только изъ нихъ, представляющія неполные сульфгидраты, способны окисляться подобно меркаптанамъ, присоединяя на пай сѣры 3 пая кислорода.—Монотіо-гликоловая кислота $C_2H_4SO_2$ даетъ, такимъ образомъ, такъ называемую, *сульфо-уксусную* кислоту $C_2H_4SO_5(=C_2H_4O_2+SO_3)$—тѣло, могущее получаться и дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на кислоту уксусную; монотіо-молочная кислота производитъ, при окисленіи, кислоту *сульфопропіоновую*. Въ то же время,

одноатомныя сульфгидраты углеводородокислородныхъ радикаловъ—кислоты тіоуксусная и тіобензойная—оказались, при обыкновенныхъ условіяхъ по крайней мѣрѣ, неспособными къ соотвѣтствующему превращенію окисленіемъ: какъ та, такъ и другая вступаютъ, подъ окисляющими вліяніями, въ реакцію съ водою, и производятъ кислоты уксусную или бензойную и кислоту сѣрную:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S+H_2O+O_4=C_2H_4O_2+SH_2O_4$$

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}S+H_2O+O_4=C_7H_6O_2+SH_2O_4.$$

Превращеніе это составляетъ наиболѣе рѣзкую черту, ограничивающую аналогіи между одноатомными тіокислотами и такими же меркаптанами.—

Группа 6-я. ГАЛОИДНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ И НИТРОПРОИЗВОДНЫЯ КИСЛОТЪ.

202. Частица кислотъ, не только непредѣльныхъ, вообще склонныхъ къ замѣщеніямъ, но и кислотъ предѣльныхъ, обыкновенно является, по своему отношенію къ галоидамъ, болѣе прочною, чѣмъ частица алкоголей (первичныхъ). Большинство кислотъ приближается въ этомъ случаѣ, по содержанію своему, къ углеводородамъ, и способно давать галоидныя производныя прямыми реакціями, соотвѣтствующими тѣмъ, которыми происходятъ галоидныя производныя углеводородовъ.—Съ другой стороны, здѣсь находятъ мѣсто и тѣ непрямые способы происхожденія галоидныхъ производныхъ, которые прилагаются къ алкоголямъ.

Способы образованія галоидныхъ производныхъ кислотъ.

Хлоръ, реагируя на кислоты при содѣйствіи свѣта, или возвышенной температуры и , особенно, въ присутствіи іода—замѣщаетъ въ кислотахъ водородъ также, какъ и въ углеводородахъ.—Бромъ, при нагрѣваніи, замѣщаетъ его тоже. Количество замѣщенія опредѣляется относительными количествами реагирующихъ веществъ, энергіею и продолжительностью дѣйствія. Такимъ образомъ происходятъ, напр., *однохлороуксусная* кислота

$\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O$, *двухлороуксусная* кислота $\left.\begin{matrix}C_2HCl_2O\\H\end{matrix}\right\}O$ и *три-хлороуксусная* кислота $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, или—*однобромоянтарная* $\left.\begin{matrix}C_4H_3BrO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ и *двубромоянтарная* кислота $\left.\begin{matrix}C_4H_2Br_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, а также—*бромоуксусная*, *бромобутириновая*, *бромобензойная* кислоты и проч.

Такъ какъ, въ этихъ реакціяхъ, водородъ выдѣляется въ видѣ галоидоводородной кислоты, а іодоводородная кислота, дѣйствуя на іодистыя производныя, имѣетъ способность элиминировать свободный іодъ и замѣщать его водородомъ (см. §§ 119 и 166), то понятно, что іодныя производныя не могутъ происходить, подобно хлористымъ и бромистымъ, прямымъ замѣщающимъ дѣйствіемъ галоида. Онѣ получаются, однакоже, особыми реаціями; напр.:

монобромо-уксусно-кислый эфилъ — моноіодо-уксусно-кислый эфилъ

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+KJ \text{ даетъ } \left.\begin{matrix}C_2H_2JO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+KBr \text{ (Perkin и Duppa)}$$

Іодъ можетъ, повидимому, также прямо замѣщать водородъ, если послѣдній имѣетъ возможность элиминироваться не въ видѣ іодоводорода. Таковъ, напр., случай образованія іодосалициловыхъ кислотъ, имѣющій мѣсто при совмѣстномъ дѣйствіи іода и іодной кислоты (Kekulé), или іода и щелочи (Kolbe и Lautemann).—Іодъ становится тогда на мѣсто водорода, который, окисляясь на счетъ кислорода іодной кислоты, выдѣляется въ видѣ воды.—При содѣйствіи щелочи, реакція условливается, вѣроятно, возможностью образованія іодной кислоты, а быть можетъ также и тѣмъ, что галоидъ вліяетъ собственно не на кислоту, а на ея соль, изъ которой образованіе галоиднаго производнаго можетъ происходить безъ выдѣленія галоидоводородной кислоты:

салицилокислая соль

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\M\end{matrix}\right\}O+2J=\left.\begin{matrix}C_7H_4JO_2\\H\end{matrix}\right\}O+MJ.$$

Въ самомъ дѣлѣ, соотвѣтствующій случай дѣйствія га-

лоида на соли, предполагающій, такъ сказать, перестановку водорода въ частицѣ, встрѣчается и для брома (см. § 177).

Изъ непредѣльныхъ кислотъ, способныхъ къ прямому соединенію, галоидныя производныя предѣльныя, или болѣе близкія къ предѣлу, могутъ происходить прямымъ присоединеніемъ частицы галоида или галоидоводородной кислоты. Само собою разумѣется, что изъ одной и той же кислоты, въ первомъ случаѣ, произойдетъ производное, содержащее галоида вдвое болѣе, чѣмъ во второмъ (ср. §§ 174, 177, 187).—Довольно интересно то обстоятельство, что хотя іодоводородная кислота и входитъ въ соединеніе, подобно хлоро—и бромоводородной кислотѣ, но свободный іодъ—по крайней мѣрѣ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ—содержится иначе: онъ, напр., не только не соединяется съ итаконовой кислотой, но даже соединеніе этой кислоты съ бромомъ (*итадвубромопировиннокаменная* кислота), дѣйствуя на іодистый калій, даетъ итаконовую кислоту и свободный іодъ (Swarts):

$$C_5H_6Br_2O_4 + 2KJ = C_5H_6O_4 + J_2 + 2KBr.$$

Случай этотъ намекаетъ на то, что стремленіе къ соединенію у непредѣльныхъ кислотъ менѣе сильно, чѣмъ у непредѣльныхъ углеводородовъ, которые, какъ напр. эфиленъ, могутъ присоединять іодъ прямо.—

Образованіе нѣкоторыхъ неполныхъ хлорангидридовъ кислотъ должно быть также причислено къ способамъ происхожденія описываемыхъ галоидныхъ производныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, здѣсь, также какъ и у алкоголей, неполные галоидангидриды кислотъ высшей атомности могутъ являться галоидными производными кислотъ атомности меньшей; напр. тѣ хлорангидриды гликоловой и молочной кислотъ, въ которыхъ замѣщенію галоидомъ подвергся алкогольный водяной остатокъ, представляютъ кислоту монохлороуксусную и кислоту монохлоропропіоновую, подобный же хлорангидридъ салициловой кислоты будетъ однимъ изъ изомерныхъ видоизмѣненій кислоты хлоробензойной и т. д.—Происхожденіе такихъ неполныхъ хлорангидридовъ можетъ имѣть мѣсто подъ вліяніемъ воды на нѣкоторые полные хлорангидриды (ср. §

178); при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на молочнокислую известь получается, напр., хлорангидридъ $\begin{cases} C_2H_4Cl \\ COCl \end{cases}$, а съ водою онъ даетъ хлоропропіоновую кислоту $\begin{cases} C_2H_4Cl \\ \left.\begin{matrix} C\,O \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$. Такіе же неполные хлорангидриды могутъ являться подъ вліяніемъ галоидоводородной кислоты на многоатомныя кислоты, содержащія алкогольные водяные остатки, которые и замѣщаются галоидомъ (ср. §§ 178 и 191).—Неполные хлорангидриды, имѣющіе составъ охлоренныхъ кислотъ, могутъ также, правда, происходить и при неэнергическомъ дѣйствіи хлористаго фосфора на нѣкоторыя кислоты; салициловая кислота $C_7H_6O_3$ даетъ, напр., при этихъ условіяхъ, тѣло $C_7H_5ClO_2$, имѣющее тотъ же эмпирическій составъ, какъ хлоробензойная кислота, происходящая при дѣйствіи воды на полный салициловый ангидридъ; но тѣло это не обладаетъ кислыми свойствами: оно содержитъ только алкогольный водяной остатокъ, и не можетъ считаться охлоренной бензойной кислотой:

хлоробензойная кислота

$$\begin{cases} C_6H_4Cl \\ \left.\begin{matrix} C\,O \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$$

неполный салициловый хлорангидридъ, получаемый слабымъ дѣйствіемъ PCl_5 на салициловую кислоту

$$\begin{cases} \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} O \\ COCl \end{cases}$$

Такія же отношенія могутъ повторяться, разумѣется, и у кислотъ высшей атомности.

Способомъ происхожденія галоидныхъ производныхъ кислотъ, при которомъ, въ продуктѣ, увеличивается и число водяныхъ остатковъ, будетъ присоединеніе хлорноватистой кислоты къ непредѣльнымъ кислотамъ; напр. цитраконовая кислота съ хлорноватистою (ср. § 191) даетъ *монохлороцитрамалевую* кислоту (Carius):

$$\begin{cases} C_3H_4 \\ \left.\begin{matrix} 2(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \end{cases} + \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} O = \begin{cases} \left.\begin{matrix} H \\ C_3H_4Cl \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} 2(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \end{cases}$$

Особый общій способъ образованія галоидныхъ производныхъ кислотъ ароматическихъ представляетъ дѣйствіе

галоидоводородныхъ кислотъ на діазопроизводныя (Griess); напр.:

діазобензойная кислота — іодобензойная кислота

$$\left.\begin{matrix}C_7H_3(N_2)''O\\H\end{matrix}\right\}O+HJ=\left.\begin{matrix}C_7H_4JO\\H\end{matrix}\right\}O+N_2.$$

Переходы отъ галоидныхъ производныхъ, содержащихъ болѣе галоида, къ производнымъ, которыя заключаютъ его менѣе, аналогичны соотвѣтствующимъ реакціямъ галоидныхъ производныхъ углеводородовъ: часть галоида или весь галоидъ можетъ замѣщаться водородомъ, при дѣйствіи выдѣляющагося водорода или подъ вліяніемъ іодоводородной кислоты (см. выше); предѣльность веществъ при этихъ реакціяхъ не измѣняется. Съ другой стороны, убыль галоида можетъ происходить вмѣстѣ съ переходомъ въ производныя большей непредѣльности; однѣ изъ галоидныхъ кислотъ вымѣниваютъ, правда, при дѣйствіи щелочей, свой галоидъ на водяные остатки, но есть и такія, которыя, при тѣхъ же условіяхъ, теряютъ галоидъ и водородъ. Такое содержаніе оказываютъ, напр., видоизмѣненія бромобутириновой кислоты, происходящія присоединеніемъ брома къ кислотѣ кротоновой; при дѣйствіи щелочей, онѣ производятъ обромленныя кротоновыя кислоты, напр:

$$C_4H_6Br_2O_2-HBr=C_4H_5BrO_2.$$

Изомерія галоидныхъ производныхъ кислотъ. Ихъ свойства и превращенія.

203. Хотя число изслѣдованныхъ изомерныхъ галоидопроизводныхъ кислотъ довольно незначительно, но существующіе факты указаютъ ясно и вполнѣ согласно съ теоріею, что случаи изомеріи здѣсь болѣе многочисленны, чѣмъ у самихъ кислотъ. Причины этаго явленія, очевидно, будутъ тѣ же, какъ и при изомеріи галоидныхъ производныхъ углеводородовъ (см. § 120). Пропіоновая кислота $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CO\\\left.H\right\}O\end{matrix}\right.$, напр., не имѣетъ изомеровъ, но моноіодопропіоновыхъ кислотъ, очевидно, должно быть двѣ:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_2J \\ CH_2 \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right. \quad \text{и} \quad \left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CHJ \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

Подобнымъ же образомъ, для двухъ молочныхъ кислотъ, мыслимы четыре различныя одногалоидныя производныя—два для эфилено-молочной, и два—для эфилидено-молочной кислоты:

эфилено-молочная кислота

$$\left.\begin{array}{r} H \\ CH_2 \end{array}\right\} O \quad \left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

эфилидено-молочная кислота

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH(HO) \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

одногалоидныя производныя

1.
$$\left.\begin{array}{r} H \\ CHBr \end{array}\right\} O \quad \left\{\begin{array}{l} CHBr \\ CH_2 \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

2.
$$\left.\begin{array}{r} H \\ CH_2 \end{array}\right\} O \quad \left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CHBr \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

3.
$$\left\{\begin{array}{l} CH_2Br \\ CH(HO) \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

4.
$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CBr(HO) \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

Для четырехъ теоретически-возможныхъ изомерныхъ непредѣльныхъ кислотъ $C_4H_4O_4 = \left\{\begin{array}{l} C_2H_2 \\ \left.\begin{array}{r} 2(CO) \\ H_2 \end{array}\right\} O_2 \end{array}\right.$ (ср. § 187) являются, далѣе, теоретически-возможными 5 изомеровъ $C_4H_3BrO_4 (= C_2H_2A$, гдѣ $A = CO,HO)$, понятіе о строеніи которыхъ можетъ быть дано формулами:

1. $\left\{\begin{array}{l} CBrA \\ CH\ A \end{array}\right.$ 2. $\left\{\begin{array}{l} CBrA_2 \\ CH \end{array}\right.$ 3. $\left\{\begin{array}{l} CHA_2 \\ CBr \end{array}\right.$ 4. $\left\{\begin{array}{l} CHBrA \\ CA \end{array}\right.$ 5. $\left\{\begin{array}{l} CHBr \\ CA_2 \end{array}\right.$

Очевидно также, что нѣкоторые опредѣленные изомеры, при замѣщеніи галоида водородомъ—при возвратѣ къ нормальной кислотѣ—должны давать тожественные продукты (ср. § 182). Наиболѣе рѣзкій случай такого отношенія представляютъ на дѣлѣ извѣстныя нынѣ три

изомерныя *однохлоробензойныя* кислоты (Beilstein и Schlun).

Происхожденіе различныхъ изомеровъ галоидокислотъ бываетъ иногда совершенно различно, иногда—аналогично. Примѣръ послѣдняго рода представляетъ случай соединенія изомерныхъ кислотъ итаконовой, цитраконовой и мезаконовой (см. § 187) съ галоидоводородными кислотами или съ галоидомъ; съ бромомъ онѣ даютъ, напр., изомерныя между собою кислоты *ита-двубромопировиннокаменную*, *цитра-двубромопировиннокаменную* и *меза-двубромопировиннокаменную* (Kekulé).—

Что касается физическихъ свойствъ галоидныхъ производныхъ кислотъ, то можно замѣтить, что сравнительно съ соотвѣтствующими нормальными кислотами, онѣ, большею частію, менѣе летучи и менѣе растворимы. Всѣ галоидныя производныя уксусной кислоты представляютъ, напр., кристаллическія вещества; точка кипѣнія хлороуксусныхъ кислотъ приближается къ 200°; галоидныя производныя бензойной кислоты весьма трудно растворимы и т. п.—

Химическій характеръ кислотъ, съ замѣщеніемъ водорода галоидомъ, вообще, становится рѣзче: кислотность или даже (какъ у производныхъ уксусной кислоты) ѣдкость увеличиваются съ возрастаніемъ количества галоида. Хотя вообще галоидныя производныя кислотъ сохраняютъ большую аналогію въ своихъ химическихъ отношеніяхъ съ соотвѣтствующими кислотами, но галоидъ, присутствующій въ нихъ, даетъ имъ нерѣдко способность къ новымъ интереснымъ превращеніямъ. Вымѣнивая галоидъ на водяные остатки, или на амміакальные остатки, или теряя его сполна, вмѣстѣ съ соотвѣтствующимъ количествомъ водорода, галоидныя производныя кислотъ даютъ средство полученія множества новыхъ производныхъ (ср. § 179 и проч.).—Направленіе реакціи для одной и той же галоидо-кислоты можетъ условливаться натурою веществъ, подъ вліяніемъ которыхъ она происходитъ. Такъ напр. двубромоянтарная кислота, при нагрѣваніи съ натромъ, даетъ *однобромояблочную* кислоту, съ баритомъ—*однобромомалеиновую*—, а съ известью или окисью серебра—видоизмѣненіе *виннока-*

менной кислоты (Kekulé):

$$C_4H_4Br_2O_4 + H_2O = C_4H_5BrO_5 + HBr$$
$$C_4H_4Br_2O_4 - HBr = C_4H_3BrO_4$$
$$C_4H_4Br_2O_4 + 2H_2O = C_4H_6O_6 + 2HBr$$

Судя по аналогіямъ, можно ожидать еще, подъ опредѣленными условіями, превращенія:

$$C_4H_4Br_2O_4 - 2HBr = C_4H_2O_4.$$

Тѣ изъ галоидныхъ производныхъ, гдѣ количество галоида значительно, обнаруживаютъ также иногда склонность къ совершенному распаденію; таковъ напр. случай разложенія двухлороуксусной кислоты, при дѣйствіи окиси серебра, на углекислоту, окись углерода и воду, при чемъ одна часть серебра возстановляется, а другая соединяется съ хлоромъ, или также—случай распаденія цитра-двубромопировиннокаменной кислоты, при кипяченіи со щелочами, на однобромокротоновую кислоту, углекислоту и бромоводородъ:

$$C_5H_6Br_2O_4 = C_4H_5BrO_2 + CO_2 + HBr.$$

Различныя изомерныя видоизмѣненія галоидо-кислотъ, кромѣ отличія по физическимъ свойствамъ, отличаются обыкновенно и химическими отношеніями: или—различною прочностью, какъ напр. одноіодопропіоновыя кислоты, или—способностью разлагаться преимущественно въ томъ или другомъ направленіи.

Наконецъ остается еще замѣтить, что для нѣкоторыхъ кислотъ простѣйшаго состава, какъ напр. для кислоты муравейной, а иногда и для кислотъ довольно сложныхъ (напр. слизевой), галоидныя производныя, по видимому, не могутъ существовать, или по крайней мѣрѣ, не получаются прямо: такія кислоты, при дѣйствіи галоидовъ претерпѣваютъ разрушеніе.—

Нитроизводныя кислотъ. 204. Нитропроизводныя кислотъ до сихъ поръ были преимущественно получаемы прямымъ нитрованіемъ, и почти только изъ однѣхъ кислотъ ароматическихъ. Существуютъ, правда, немногіе примѣры полученія, такъ называемыхъ, нитропродуктовъ изъ кислотъ предѣльныхъ

(нитропропіоновая кислота, двунитро-виннокаменная кислота), но едва ли не вѣроятнѣе, что здѣсь происходятъ вещества, гдѣ группа NO_2 связана съ углемъ своимъ кислороднымъ сродствомъ, или такія, гдѣ она (въ многоатомныхъ кислотахъ) замѣстила водородъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ. Первыя были бы, въ этомъ предположеніи, смѣшанными ангидридами кислоты азотистой и органической, вторыя—кислоты азотной и органической, т. е. тѣлами, въ которыхъ NO или NO_2 являлись бы соединенными съ углемъ органическаго радикала, посредствомъ кислорода. Что касается нитропроизводныхъ ароматическихъ кислотъ, то тѣла эти происходятъ удобно, какъ и вообще замѣщенныя производныя ароматическихъ веществъ. Таковы *нитробензойная*, *двунитробензойная*, *нитросалициловая*, *двунитросалициловая* кислоты и проч.—Само собою разумѣется, что для нихъ могутъ повторяться тѣ же случаи изомеріи, какъ для производныхъ галоидныхъ. Со стороны физическихъ свойствъ, нитропроизводныя кислотъ не представляютъ ничего особеннаго, а со стороны химической, онѣ интересны по превращеніямъ, которыя совершенно аналогичны превращеніямъ, нитропроизводныхъ углеводородовъ (ср. § 126) и даютъ начало новымъ интереснымъ тѣламъ. Отъ нитробензойной кислоты можно, напр., переходить (нѣкоторыми возстановляющими реакціями) въ амидобензойной кислотѣ—аналогу аланина (ср. §. §. 175 и 182), а отъ этой послѣдней, (болѣе или менѣе продолжительнымъ дѣйствіемъ азотистой кислоты въ спиртовомъ или водяномъ растворѣ), къ производнымъ діазобензойной кислоты, или къ кислотѣ оксибензойной, или опять къ нормальной (бензойной) кислотѣ. Амальгамой натрія можно, съ другой стороны, образовать изъ кислоты нитробензойной, кислоты *азобензойную*, *азоксибензойную* и *гидразобензойную*, повторяющія тѣ же отношенія, какія существуютъ для тѣлъ, получаемыхъ аналогичной реакціей изъ нитропроизводныхъ ароматическихъ углеводородовъ.

Цѣльныя частицы и частицы съ посредственно-связанными паями.

205. Всѣ вещества, составляющія группы описанныя выше, представляютъ цѣльныя частицы: паи угля *непосредственно* соединены въ нихъ между собою, такъ что разнообразіе этихъ веществъ условливается, съ одной стороны, различіемъ количества паевъ углерода, находящихся въ частицѣ, и различіемъ порядка, въ которомъ эти паи взаимнодѣйствуютъ другъ на друга, съ другой—различіемъ натуры и количества паевъ другихъ элементовъ и различіемъ порядка, въ которомъ эти послѣдніе прямо присоединены къ углероду. Описанныя выше тѣла исчерпываютъ почти всѣ случаи химическаго строенія частицъ цѣльныхъ—заключающихъ лишь одни непосредственно-взаимнодѣйствующіе паи угля.— Соединенія, о которыхъ будетъ говориться ниже, состоятъ напротивъ почти всѣ изъ радикаловъ, связанныхъ въ одну частицу, не прямо своимъ углероднымъ сродствомъ, а многоатомными паями другихъ элементовъ. Опредѣленный способъ такой связи будетъ по преимуществу придавать имъ извѣстную своеобразность, опредѣленный химическій характеръ. Читатель встрѣтитъ въ этихъ соединеніяхъ почти всегда уже знакомые ему радикалы—тѣ же напр. какіе видѣлъ онъ въ составѣ алкоголей и кислотъ, или, говоря вообще,—такія группы углеродистыя, которыя представляютъ опредѣленные остатки знакомыхъ частицъ, заключающихъ непосредственно соединенные паи угля. Разнообразіе веществъ, которыя придется теперь описывать, будетъ находиться, такимъ образомъ, въ прямой связи съ разнообразіемъ веществъ уже описанныхъ, увеличиваясь еще нѣсколько вслѣдствіе возможности смѣшанныхъ случаевъ. Въ самомъ дѣлѣ, напр. для трехъ одноатомныхъ радикаловъ X, У, Z и для пая кислорода, получатся не только частицы

$$\left.\begin{matrix}X\\X\end{matrix}\right\}O \quad , \quad \left.\begin{matrix}У\\У\end{matrix}\right\}O \quad , \quad \left.\begin{matrix}Z\\Z\end{matrix}\right\}O \quad ,$$

но и смѣшанные случаи

$$\left.\begin{matrix}X\\У\end{matrix}\right\}O \quad , \quad \left.\begin{matrix}X\\Z\end{matrix}\right\}O \quad , \quad \left.\begin{matrix}У\\Z\end{matrix}\right\}O \quad ;$$

Зная разнообразные радикалы—остатки описанныхъ выше частицъ —и способъ не прямаго соединенія ихъ въ новыя частицы, характеризующій извѣстную группу веществъ и придающій имъ опредѣленныя химическія свойства—очевидно, легко составить общее понятіе о всѣхъ членахъ этой группы. Вотъ почему, въ группахъ веществъ, описываемыхъ ниже, указываемы будутъ не всѣ болѣе и болѣе сложные—,болѣе и болѣе непредѣльные члены, а лишъ характеристическіе представители. Такое именно изложеніе будетъ, кажется, лучше соотвѣтствовать цѣли этаго сочиненія, фактическая часть котораго предназначается не для спеціальнаго ознакомленія съ каждымъ углеродистымъ соединеніемъ въ отдѣльности, а для того, чтобы представить въ яркихъ чертахъ всю систему этихъ соединеній съ ихъ взаимными отношеніями, и показать основанія, на которыя опираются новѣйшія теоретическія воззрѣнія.—Каждое тѣло, въ группахъ описанныхъ выше, является представителемъ извѣстныхъ радикаловъ способныхъ входить въ непрямую связь съ другими радикалами,—около каждаго изъ этихъ тѣлъ, какъ около центра, могутъ быть сгруппированы различныя вещества изъ нижепомѣщаемыхъ группъ, заключающія остатки его частицы, и если, для ознакомленія съ разнообразіемъ радикаловъ, полезно было указывать, въ предъидущихъ группахъ, на каждый членъ гомологичныхъ или изологичныхъ рядовъ, то такое указаніе становится излишнимъ въ группахъ послѣдующихъ, которыя заключаютъ вещества, недающія начала самостоятельнымъ, цѣльнымъ, новымъ радикаламъ.

ПОЛНЫЕ АНГИДРИДЫ ИЛИ ОКИСЛЫ ПРОСТЫХЪ РАДИКАЛОВЪ. (*)

Окислы углеродистыхъ группъ вообще.

206. Подъ именемъ окисловъ разумѣются здѣсь вообще вещества, въ которыхъ есть паи кислорода, соединенные съ углемъ обѣими единицами своего сродства, и которыя не содержатъ водяныхъ остатковъ. Въ этомъ послѣднемъ отношеніи, въ противоположность гидратамъ — тѣламъ, заключающимъ водяные остатки—онѣ заслуживаютъ названіе *ангидридовъ* (безводныхъ тѣлъ), названіе оправдываемое и фактами. Въ самомъ дѣлѣ, весьма многіе окислы или ангидриды способны происходить изъ гидратовъ, отдѣленіемъ воды и, наоборотъ,—превращаться въ гидраты, соединяясь съ водою или вступая съ нею въ двойное разложеніе. Обыкновенно выдѣляется въ видѣ воды половина водяныхъ остатковъ вмѣстѣ съ водородомъ другой половины тѣхъ же остатковъ, а кислородъ этихъ послѣднихъ остается соединеннымъ съ углемъ. Таковы напр. случаи образованія лактида изъ кислоты молочной, янтарнаго ангидрида изъ кислоты янтарной (см. §§ 180 и 200) и малеиноваго ангидрида изъ кислотъ малеиновой и фумаровой (см. § 187) и пр. Предѣльность частицы при этомъ, очевидно, не измѣняется. Количество кислорода, остающагося въ ангидридѣ, при образованіи его изъ гидрата, находится, конечно, въ прямой зависимости отъ количества водяныхъ

(*) Сульфопроизводныя, которыя помѣщены, въ общемъ очеркѣ классификаціи, предъ ангидридами (см. § 80), находятъ теперь другое мѣсто. Новѣйшія изслѣдованія доказали существованіе многочисленныхъ углеродистыхъ соединеній сѣры, въ которыхъ она дѣйствуетъ болѣе чѣмъ двумя единицами сродства на уголь радикаловъ. Вещества эти могутъ быть естественно сближены съ металлоорганическими соединеніями, а также и съ сульфопроизводными, въ которыхъ сѣра окисленная является тоже съ высшею атомностію. Такимъ образомъ, всѣ сѣрнистыя вещества, въ которыхъ сѣра болѣе чѣмъ двуэквивалентна, составятъ особую группу, помѣщенную близь металлоорганическихъ соединеній, а рядомъ съ кислородными веществами, будетъ говорено, какъ это дѣлалось и выше, только о тіопроизводныхъ т. е. тѣлахъ, въ которыхъ сѣра двуэквивалентна и, слѣдовательно, дѣйствительно аналогична кислороду.

остатковъ, бывшихъ въ гидратѣ, или, что все равно, отъ атомности тѣхъ радикаловъ, съ которыми соединился теперь кислородъ отъ нихъ оставшійся. Если радикалы одноатомны, то возможенъ только одинъ случай окисла—

$$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}O$$

Радикалы R' являются здѣсь соединенными только посредственно, кислородомъ, и при переходѣ такого соединенія въ гидратъ, или въ галоидное производное, напр. въ R'Cl, изъ одной частицы ангидрида получаются двѣ частицы новаго углеродистаго вещества, потому что связующее вліяніе кислороднаго пая прекратилось:

$$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}O + H_2O = 2\left(\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

$$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}O - O + Cl_2 = 2R'Cl$$

Если радикалы двуатомны, то возможны два случая:

$$R''O \quad и \quad \left.\begin{matrix}R''\\R''\end{matrix}\right\}O_2$$

и кромѣ того, быть можетъ, также—случаи:

$$\left(\begin{matrix}R''\\R''\left\}O\right.\\R''\left\}O\right.\end{matrix}\right)''O \quad ; \quad \left(\begin{matrix}R''\left\}O\right.\\R''\\R''\left\}O\right.\\R''\left\}O\right.\end{matrix}\right)''O \cdots\cdots и \ вообще \ (R''nOn-^1)''O$$

Вторая изъ этихъ послѣднихъ частицъ и, вообще, всѣ тѣ, гдѣ непосредственой связи между углемъ радикаловъ нѣтъ, также должны быть способны распадаться при удаленіи связующихъ кислородныхъ паевъ.

Для двуатомнаго радикала и радикаловъ одноатомныхъ вмѣстѣ, получится случай:

$$\left.\begin{matrix}R''\\R'_2\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\text{и случаи}\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}R''\\R''\end{matrix}\right\}O\right]\\R'_2\end{matrix}\right\}O_2,\ \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}R''\\R''\end{matrix}\right\}O\\\left.R''\right\}O\end{matrix}\right)''\\R'_2\end{matrix}\right\}O_2\text{.....,вообще}\left.\begin{matrix}(R''nOn\text{-}1)''\\R'_2\end{matrix}\right\}O_2\text{ и проч.}$$

Радикалы трехатомные дадутъ между собою частицу— $\left.\begin{matrix}R'''O\\R'''O\end{matrix}\right\}O$ или, метамерную съ первой, частицу— $\left.\begin{matrix}R'''\\R'''\end{matrix}\right\}O_3$, а съ одноатомными и двуатомными радикалами могутъ произойти для нихъ частицы:

$$\left.\begin{matrix}R'''\\R'_3\end{matrix}\right\}O_3,\ \left.\begin{matrix}(R'''O)'\\R'\end{matrix}\right\}O,\ \begin{matrix}\left.\begin{matrix}R'\\R'''\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}R'''\\R'''\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}R'''\\R'\end{matrix}\right\}O\end{matrix},\ \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}R'''\\R'''\end{matrix}\right\}O\right]^{VI}\\R'_4\end{matrix}\right\}O_4,\ \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}\left.\begin{matrix}R'''\\R'''\end{matrix}\right\}O\\\left.R'''\right\}O\end{matrix}\right]^{V}\\R''\text{и}R_3'\end{matrix}\right\}O_5\ \text{и т. д.}$$

Замѣчательно однакоже, что ангидриды, состоящіе изъ двухъ радикаловъ равной атомности, связанныхъ соотвѣтствующимъ числомъ кислородныхъ паевъ, вообще довольно рѣдки, и не такъ легко образуются, какъ можно было бы ожидать по нынѣшнимъ теоретическимъ понятіямъ (ср. § 142).

Ясно, что для четырехатомныхъ радикаловъ и радикаловъ высшей атомности, число ангидридныхъ случаевъ будетъ еще болѣе значительно, и случаи эти чрезвычайно разнообразны. Если прибавить, что радикалы R', R'' ,R''' и проч., во всѣхъ этихъ частицахъ, могутъ быть, въ свой чередъ, весьма разнообразны, отличаясь или натурою элементовъ, изъ которыхъ они состоятъ, или числомъ содержащихся въ нихъ элементарныхъ паевъ, или степенью предѣльности, или, при одинаковости эмирическаго состава, своимъ химическимъ строеніемъ,—то становится понятно, какъ огромно можетъ быть число различныхъ окисловъ, не смотря на простоту законовъ, управляющихъ ихъ образованіемъ.

Сравнивая ангидриды съ гидратами, которыхъ радикалы въ нихъ содержатся, можно вообще разсматривать первые, какъ продукты замѣщенія водорода водяныхъ остатковъ, принадлежащихъ вторымъ. Такое отношеніе имѣетъ, напр., мѣсто между

$$\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}O$$

или между

$$\left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}R''\\R_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ и проч.}$$

Взгляду этому дѣйствительно отвѣчаютъ, во многихъ случаяхъ, факты: ангидриды на дѣлѣ удается получать замѣщеніемъ воднаго водорода въ гидратахъ и, на оборотъ, отъ ангидридовъ случается переходить къ гидратамъ посредствомъ обратнаго замѣщенія. Такимъ образомъ, не только по гидрату можно предвидѣть разные ангидриды, но и зная ангидридъ, можно разсматривать его какъ сколокъ опредѣленнаго гидрата, хотя бы еще неоткрытаго или даже вовсе неспособнаго существовать самостоятельно. Дѣйствительно, нѣкоторые ангидриды пріобрѣтаютъ особенный интересъ съ этой точки зрѣнія. Напр., простѣйшіе предѣльные трех—и четырехатомный алкоголи

$$\left.\begin{matrix}CH\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}C\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$$

неизвѣстны,—неизвѣстенъ также непредѣльный одноатомный алкоголь

$$\left.\begin{matrix}C_3H_3\\H\end{matrix}\right\}O \quad (\text{типа } C_nH_{2n-4}),$$

но извѣстны ангидриды, которые, отвѣчая этимъ формуламъ, содержатъ, вмѣсто воднаго водорода, одноатомные радикалы предѣльныхъ алкоголей.

Группа 7. АНГИДРИДЫ АЛКОГОЛЕЙ ИЛИ ОКИСЛЫ АЛКОГОЛЬНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Ангидриды алкоголей. Ихъ изомерія и метамерія.

207. Окислы алкогольныхъ радикаловъ называются вообще *эфирами* алкоголей, и если ихъ частица не цѣльная, т. е. содержитъ радикалы связанные посредствомъ кислорода, то отличаютъ эфиры собственно такъ называемые или *простые эфиры*, гдѣ радикалы эти тожественны, отъ *эфировъ смѣшанныхъ*, въ которыхъ они различны. При изомеріи радикаловъ будутъ, разумѣется, получаться изомерные эфиры, и число ихъ будетъ даже болѣе значительно, чѣмъ число изомерныхъ алкоголей. Напр., для двухъ пропильныхъ алкоголей, очевидно, должны существовать три эфира $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$ — эфиръ *пропильный*, эфиръ *псейдопропильный* и эфиръ *пропило-псейдопропильный*. Кромѣ того, эфиры состоящіе изъ нѣсколькихъ простыхъ радикаловъ представляютъ еще многочисленные случаи метамеріи (ср. § 199 примѣчаніе), какъ между собою, такъ и съ алкоголями, альдегидами и съ кислотами. Метамерію эту легко предвидѣть. Напр.

мэфило-пропильный эфиръ. $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$, эфильный эфиръ. $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ и бутильные алкоголи. $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$ всѣ $= C_4H_{10}O$

мэфильный эфиръ. $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ и эфильный алкоголь. $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ $= C_2H_6O$

мэфило-эфильный эфиръ. $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ и пропильные алкоголи. $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ $= C_3H_8O$

эфило-аллильный эфиръ. $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$, валеральдегидъ. $\left\{\begin{matrix}C_4H_9\\CHO\end{matrix}\right.$ и ангеликовый алкоголь. $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\H\end{matrix}\right\}O$ $= C_5H_{10}O$

двумэфиленный эфиръ (діоксимэфиленъ).

$$\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

уксусная кислота.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O \quad = C_2H_4O_2$$

діэфилинъ эфилгликола.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_4 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

и

гексилгликолъ.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_{12} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad = C_6H_{14}O_2$$

тріэфилинъ глицерина.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

и

нониловый глицеринъ (еще неоткрытый.)

$$\left.\begin{matrix} C_9H_{17} \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 \quad = C_9H_{20}O_3$$

эфиръ глицерина.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} O_3$$

и

непредѣльная, двуатомная одноосновная (еще неизвѣстная) кислота.

$$\begin{matrix} H \\ C_5H_8 \\ C\,O \\ H \end{matrix} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} \quad = C_6H_{10}O_3$$

а) Эфиры одноатомныхъ алкоголей.

208. Образованіе одноатомныхъ эфировъ, какъ предѣльныхъ, такъ и непредѣльныхъ, происходитъ преимущественно или дѣйствіемъ веществъ, отнимающихъ воду, на алкоголь: Образованіе эфировъ одноатомныхъ алкоголей.

$$2\left(\left.\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\right\} O\right) - H_2O = \left.\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\right\} O \quad ,$$

или двойнымъ разложеніемъ металлическаго производнаго алкоголя—а въ нѣкоторыхъ случаяхъ и самаго алкоголя—съ галоидангидридомъ:

$$\left.\begin{matrix} R' \\ Na \end{matrix}\right\} O + R'J = \left.\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\right\} O + NaJ$$

$$\left.\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\right\} O + R'Cl = \left.\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\right\} O + HCl$$

или также—двойнымъ разложеніемъ галоидныхъ производныхъ съ безводными окислами нѣкоторыхъ металловъ, напр.

$$2RJ + Ag_2O = \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O + 2AgJ$$

Вещества, отнимающія у алкоголей воду и превращающія ихъ въ эфиры (этерифицирующія вещества) могутъ быть весьма различны. Таковы: сѣрная кислота, борная кислота, хлористый цинкъ, хлористое олово, желѣзный и цинковый купоросы и проч. и проч. Замѣчательно, что опредѣленное и сравнительно-незначительное количество этихъ веществъ нерѣдко можетъ, какъ то показано опытомъ, этерифицировать неопредѣленно-большое количество алкоголя. Если напр. эфильный алкоголь притекаетъ постоянно къ кипящей смѣси изъ того же алкоголя и сѣрной кислоты, то перегоняются вмѣстѣ эфиръ и вода въ той пропорціи, въ которой они образуются. Такую реакцію думаютъ объяснить, принимая, что здѣсь происходятъ два послѣдовательныя двойныя разложенія:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + SH_2O_4 = S(C_2H_5)HO_4 + H_2O$$

и

$$S(C_2H_5)HO_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + SH_2O_4$$

Возможность этихъ разложеній условливается, какъ полагаютъ, неодинаковостію условій, имѣющихъ мѣсто въ различныхъ частяхъ жидкости, которая кипитъ и къ которой, въ то же время, притекаетъ струя холоднаго алкоголя.

Само собою разумѣется, что если въ двойныхъ разложеніяхъ, дающихъ начало эфирамъ, учавствуютъ различные алкогольные радикалы, то, вмѣсто простыхъ эфировъ, образуются эфиры смѣшанные.

Вь извѣстныхъ частныхъ случаяхъ, эфиры могутъ иногда происходить и совершенно особыми реакціями;

такъ напр., параллельно образованію фенола изъ салициловой и параоксибензойной кислотъ, потерею углекислоты,—можно получить смѣшанные *мэфило-фенильный* эфиръ (*анизолъ*) и *эфилофенильный* эфиръ (*фенетолъ*), отнятіемъ углекислоты: первый—изъ кислоты *анисовой* (мэфило-параоксибензойной) или изъ салицилокислаго мэфила, а второй изъ салицилокислаго эфила (см. § 246).

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, эфиры значительной непредѣльности могутъ получаться изъ галоидныхъ производныхъ эфировъ, стоящихъ ближе къ предѣлу, чрезъ потерю галоидоводородной кислоты подъ вліяніемъ щелочей. Такая реакція, очевидно, соотвѣтствуетъ образованію нѣкоторыхъ непредѣльныхъ углеводородовъ, напр. ацетилена изъ бромистаго эфилена (см. § 110).

Свойства эфировъ одноатомныхъ алкоголей.

209. Эфиры болѣе простаго состава и эфиры средней сложности, какъ предѣльные, такъ и непредѣльные, представляютъ вообще летучія жидкости, одаренныя характеристическимъ, болѣе или менѣе проницательнымъ запахомъ. Весьма сложные эфиры могутъ быть и твердыми кристаллическими тѣлами; таковъ напр. *цетильный* эфиръ $(C_{16}H_{33})_2O$.—Точка кипѣнія эфировъ возвышается правильно, вмѣстѣ съ увеличеніемъ сложности, подобно тому, какъ это бываетъ въ большинствѣ другихъ рядовъ, и вообще, у предѣльныхъ эфировъ, а также и у аллильнаго эфира, она лежитъ ниже точки кипѣнія алкоголя, которому эфиръ отвѣчаетъ: мэфильный эфиръ кипитъ при—21°, мэфило-эфильный—при +11°, эфильный (обыкновенный) эфиръ—при +34° и пр. Въ ароматическихъ рядахъ, напротивъ, эфиры кипятъ при температурѣ болѣе высокой чѣмъ алкоголи.

Окисляясь, эфиры производятъ, на сколько это извѣстно, тѣ же альдегиды и кислоты, которыя образуются изъ ихъ алкоголей. При замѣщеніи кислорода эфира двумя одноатомными паями, частица его распадается на двѣ. Такимъ образомъ, частица эфильнаго эфира, съ хлороводородомъ—или частица амило-эфильнаго эфира, съ іодистымъ фосфоромъ, даютъ: первая—$2C_2H_5Cl$, вторая—$C_5H_{11}J$ и C_2H_5J (ср. § 18). Такое содержаніе подтверждаетъ

посредственность связи между углеродными группами.

При дѣйствіи, на предѣльные эфиры, хлора или брома, водородъ радикаловъ можетъ замѣщаться галоидомъ пай за пай, и притомъ замѣщенію подвергаются сразу оба радикала. Такимъ образомъ, эфильный эфиръ даетъ сначала $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$, потомъ — $\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_3Cl_2\end{matrix}$ O и наконецъ— $(C_2Cl_5)_2O$. Непредѣльные эфиры могутъ вступать и въ прямыя соединенія, напр.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+Br_2=\left.\begin{matrix}C_3H_5Br_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

Эфиры большей непредѣльности могутъ принимать и большее число паевъ галоида. Наконецъ, непредѣльные эфиры, заключающіе остатокъ частицы углеводородовъ C_nH_{2n-2}, способныхъ вымѣнивать свой водородъ на металлъ, могутъ удерживать и это послѣднее свойство. Такой случай представляетъ непредѣльный смѣшанный эфиръ $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ (*пропаргило-эфильный* эфиръ Liebermann'а), содержащій остатокъ аллилена и дающій, съ амміакальнымъ растворомъ азотнокислаго серебра, бѣлый кристаллическій осадокъ серебрянаго производнаго—

серебряное производное аллилена.	серебряное производное эфира.
C_3H_3Ag	$\left.\begin{matrix}C_3H_2Ag\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$

б) Эфиры двуатомныхъ алкоголей.

Эфиры R''O двуатомныхъ алкоголей.

210. Тѣла, представляющія простѣйшій случай соединенія двуатомнаго радикала съ кислородомъ,—отвѣчающія вообще формулѣ R''O, гдѣ R'' представляетъ радикалъ какого либо гликола—называются обыкновенно окисями этихъ радикаловъ. Такимъ образомъ, существуютъ: *окись эфилена* C_2H_4O, *окись пропилена* C_3H_6O

и проч.—Такъ какъ для углеводородовъ C^nH^{2n} возможны различные случаи химическаго строенія, то для каждой формулы C^nH^{2n} можно предвидѣть a priori большее или меньшее число изомеровъ, изъ которыхъ, казалось бы, каждый долженъ соотвѣтствовать особому гликолу. Тѣла, изомерныя съ окисями радикаловъ C^nH^{2n}, извѣстны на самомъ дѣлѣ, но при недостаточномъ знаніи изомеріи гликоловъ остается совершенно нерѣшеннымъ—существуютъ ли дѣйствительно гликолы имъ соотвѣтствующіе? Въ то же время, тѣла эти такъ рѣзко отличаются отъ эфировъ извѣстныхъ-уже гликоловъ, и обладаютъ на столько характеристичными особенностями, что удобнымъ представляется отдѣлить ихъ въ особую группу (см. § 213 альдегиды и кетоны).

Есть, впрочемъ, одинъ фактъ, указывающій на возможность полученія изомерныхъ окисей, соотвѣтствующихъ изомернымъ двуатомнымъ алкоголямъ: это—существованіе тѣла $C^6H^{12}O$, названнаго *псейдогексильной* окисью. Тѣло это получено дѣйствіемъ влажной окиси серебра на дву-іодгидратъ діаллила $C^6H^{12}J^2$ (Wurtz) и относится вѣроятно къ дигидрату діаллила (см. § 144) такъ же, какъ окись гексилена къ гексилгликолу.

Общій способъ полученія эфировъ гликоловъ, или окисей углеводородовъ C^nH^{2n}, заключается въ дѣйствіи сухой ѣдкой щелочи, напр КНО, на хлоргидрины гликоловъ (ср. §§ 160 и 145) напр.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4Cl\\H\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O=C^2H^4O+KCl+H^2O$$

Для нѣкоторыхъ радикаловъ, они могутъ происходить и изъ другихъ производныхъ, такъ напр. дѣйствіемъ сухаго ѣдкаго кали на двууксусный діамиленный эфиръ получается окись діамилена $C^{10}H^{20}O$ (Bauer, ср. § 144, въ примѣч.)

Особый и интересный фактъ образованія окисла типа R''O, представляетъ случай распаденія такъ назы-

ваемаго *салициловаго ангидрида* (собственно—ангидридо-гидрата) при сухой перегонкѣ (Limpricht, Märker) причемъ образуется

окись фенилена.

$$C_6H_4O$$

—тѣло, котораго химическія отношенія остаются неизслѣдованными. Реакція эта напоминаетъ образованіе фенола, изъ салициловой кислоты, и—его смѣшанныхъ эфировъ, изъ эфировъ той же кислоты (ср. § 208).—Наиболѣе извѣстнымъ представителемъ будетъ здѣсь окись эфилена C_2H_4O=(вѣроятно) $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ (ср. § 108), представляющая летучую, безцвѣтную жидкость легче воды, способную смѣшиваться съ водою, кипящую при $+13,5^0$. Она не соединяется съ двусѣрнистокислыми щелочами (отличіе отъ альдегидовъ и кетоновъ); съ PCl_5—даетъ хлористый эфиленъ $C_2H_4Cl_2$, при нагрѣваніи съ водою—гликолъ; при дѣйствіи выдѣляющагося водорода (амальгамы Na и воды) переходитъ, какъ и ея изомеръ—альдегидъ—въ эфильный алкоголь; съ Br она соединяется, производя красное кристаллическое тѣло $(C_2H_4O)_2Br_2$.—Замѣчательно стремленіе окиси эфилена къ образованію сложныхъ эфировъ гликола и, выражающаяся при этомъ, подвижность ея кислорода. Она не только соединяется съ кислотами или ихъ ангидридами прямо—

$$C_2H_4O+HCl=\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$C_2H_4O+\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O=\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4\\H\end{matrix}\begin{matrix}\}O\\ \\ \}O\end{matrix}$$

ангидридъ уксусный.

$$C_2H_4O+\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O=\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\begin{matrix}\}O\\ \\ \}O\end{matrix}$$ и проч.

но даже осаждаетъ изъ солей гидраты слабыхъ металлическихъ основаній, напр. магнезію, глиноземъ, окись желѣза и проч. Окись эфилена соединяется также съ амміакомъ, производя гидратамины (см. ниже); кислородъ окиси эфилена съ водородомъ амміака даетъ тогда водяной остатокъ, и образуется одноатомная группа $[(C_2H_4)''(HO)']'$.—

Эфиры двуатомныхъ алкоголей съ нѣсколькими радикалами въ частицѣ.

211. Эфиры двуатомныхъ алкоголей формулы $\left.\begin{matrix}R''\\R''\end{matrix}\right\}O_2$ почти неизвѣстны. Сюда относятся, быть можетъ *діоксимэфиленъ* $C_2H_4O_2$ (Бутлеровъ), *діоксиэфиленъ* $C_4H_8O_2$ (Wurtz) и изомерная съ послѣднимъ *эфилено-эфилиденная окись* (Wurtz). Первое изъ этихъ тѣлъ получено въ реакціи іодистаго мэфилена съ щавелевокислымъ серебромъ:

$$2CH_2J_2+2\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_2\right)=C_2H_4O_2+4AgJ+2CO_2+2CO$$

Оно происходитъ также при дѣйствіи воды на охлоренный мэфильный эфиръ—вѣроятно, въ силу обмѣна:

$$\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}O+H_2O=\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O_2+2HCl.$$

Этотъ послѣдній случай образованія и способность діоксимэфилена производить, при дѣйствіи іодистаго фосфора, іодистый мэфиленъ т. е. распадаться на двѣ частицы—говорятъ въ пользу формулы $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Діоксиэфиленъ полученъ отнятіемъ брома, при дѣйствіи ртути, изъ упомянутаго-выше бромистаго соединенія окиси эфилена, а эфилено-эфилиденная окись приготовлена нагрѣваніемъ уксуснаго альдегида съ гликоломъ:

$$C_2H_6O_2+C_2H_4O=C_4H_8O_2+H_2O.$$

Что касается діоксиэфилена, то нельзя еще утверждать положительно, чтобъ его раціональная формула была $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O_2$.—

Діоксимэфиленъ представляетъ твердое, бѣлое, летучее вещество, плавящееся и кипящее около 100°, но легко возгоняющееся и при болѣе низкой температурѣ. Онъ одаренъ особымъ, характеристическимъ, ѣдкимъ запахомъ. Діоксиэфиленъ жидкость пахнущая слабо, застывающая въ кристаллы около +9° и кипящая при 102°, а окись эфилено-эфилиденная также имѣетъ видъ жидкости, пріятно пахнетъ и кипитъ около 82°.—Съ растворомъ щелочей (известковой, баритовой водою), діоксимэфиленъ даетъ, послѣ нѣсколькихъ минутъ кипяченія, муравейнокислую соль и особое, сложное сахароподобное вещество (*метиленитанъ* ср. § 242), при чемъ растворъ, даже при употребленіи весьма малыхъ количествъ діоксимэфилена, въ извѣстный моментъ, вдругъ окрашивается въ желтый цвѣтъ.

Съ аммiакомъ, діоксимэфиленъ, подобно альдегидамъ (ср. § 219), вступаетъ легко въ двойное разложеніе, образуя щелочь *гексаметиленаминъ* (Бутлеровъ).

$$3C_2H_4O_2 + 4NH_3 = C_6H_{12}N_4 + 6H_2O.$$

Эфиры, заключающіе радикалы дву—и одноатомныхъ алкоголей вмѣстѣ, могутъ быть вообще получаемы двойными разложеніями; напр:

моноэфилинъ гликола.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + C_2H_5J = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + HJ$$

діэфилинъ гликола.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_2H_4\\Na\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + C_2H_5J = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + NaJ \text{ и т. д.}$$

Наконецъ, болѣе сложныя формы эфировъ, содержащихъ двуатомные алкогольные радикалы (вѣроятно также и сложные формы эфировъ съ радикалами большей атомности), происходятъ, по видимому, при нѣкоторыхъ

двойныхъ разложеніяхъ галоидныхъ производныхъ одноатомныхъ эфировъ, напр.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O+2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O\right)=\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\left.\right\}O+2NaCl \text{(Lieben и Bauer).}$$

в) Эфиры трехатомныхъ и многоатомныхъ алкоголей.

212. Какъ представитель одной изъ болѣе простыхъ формъ извѣстенъ здѣсь собственно-такъ-называемый *эфиръ глицерина* $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O_3$—жидкость, способная улетучиваться безъ разложенія и образующаяся дѣйствіемъ ѣдкаго кали на особое сложное ангидридо-гидратное (ср. § 242) производное глицерина $C_6H_{11}JO_3$, имѣющее вѣроятно химическое строеніе $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(C_3H_5J)''\\C_3H_5'''\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$.— Эфиры съ трех—и болѣе-атомнымъ алкогольнымъ радикаломъ въ частицѣ.

Между эфирами, содержащими трехатомные и одноатомные алкогольные радикалы, замѣчательно существованіе тѣла $\left.\begin{matrix}CH'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$ (Kay и Williamson), представляющаго эфилинъ неизвѣстнаго и едва-ли существующаго самостоятельно, простѣйшаго трехатомнаго алкоголя $\left.\begin{matrix}CH\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$. Эфиръ этотъ имѣетъ видъ жидкости, кипящей около 145°, и получается двойнымъ разложеніемъ натроннаго алкоголя $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O$ съ хлороформомъ $CHCl_3$.— Далѣе, извѣстны производныя пропил-глицерина, въ которыхъ, вмѣсто части или всего воднаго водорода, стоитъ эфилъ. Изъ нихъ отнесется къ описываемому отдѣлу *тріэфилинъ* $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\3(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O_3$—Полученіе этихъ веществъ, основывается на двойномъ разложеніи хлоргидриновъ глицерина (см. § 160) съ алкоголятомъ натрія,

Эфиры трехатомныхъ алкоголей формы $\left.\begin{matrix}R'''O\\ R'''O\end{matrix}\right\}O$ должны явиться ангидридами одноатомныхъ кислотъ (см. § 227), а ангидриды формы $\left.\begin{matrix}R'''O\\ R'\end{matrix}\right\}O$—сложными эфирами (см. § 232), если только въ группѣ $(R'''O)'$ свободная единица сродства принадлежитъ окисленному паю угля. Прямыхъ переходовъ отъ трехатомныхъ алкоголей къ такимъ ангидридамъ однакоже неизвѣстно.

Эфиры алкоголей болѣе чѣмъ трехатомныхъ почти вовсе неизслѣдованы. Изъ тѣхъ, которые заключаютъ одноатомные алкогольные радикалы и одинъ многоатомный, извѣстны однако *тетр-эфилъ-пропилфицитъ* $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\ (C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4$ (Carius) (*) и эфиръ $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\ (C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4$. Послѣдній, особенно интересный по простотѣ своего состава, отвѣчаетъ неизвѣстному гидрату угля $\left.\begin{matrix}C\\ H_4\end{matrix}\right\}O_4$. Онъ полученъ (Basset) дѣйствіемъ алкоголята натрія на хлорпикринъ (см. § 126):

$$C(NO_2)Cl_3+4\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ Na\end{matrix}\right|O\right)=\left.\begin{matrix}C\\ (C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4+3NaCl+NNaO_2$$

и представляетъ жидкость легче воды, кипящую около 160°.—

Тіо-эфиры и галоидныя производныя эфировъ.

213. Тіо-эфиры относятся къ эфирамъ также, какъ меркаптаны къ алкоголямъ, т е. роль принадлежащую въ эфирахъ кислороду, принимаетъ на себя, въ тіо-эфирахъ, сѣра, дѣйствующая въ этомъ случаѣ двумя единицами сродства.—И здѣсь, какъ у меркаптановъ, сѣра

(*) *Пропилфицитъ* $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\ H_4\end{matrix}\right\}O_4$—низшій гомологъ эритрита, полученъ недавно Carius'омъ. Онъ можетъ быть приготовленъ дѣйствіемъ щелочи на обромленный дихлоргидринъ $\left.\begin{matrix}C_3H_4BrCl_2\\ H\end{matrix}\right\}O$. Полная аналогія пропилфицита съ эритритомъ остается недоказанною, но существованіе этаго тѣла, простѣйшаго изъ нынѣ-извѣстныхъ четырехатомныхъ алкоголей, доказываетъ, что соображенія изложенныя въ § 151 не совсѣмъ вѣрны.

вноситъ въ вещества характеристическую черту—свою способность прямо присоединять кислородъ, объясняющуюся способностью пая сѣры дѣйствовать вообще, не только двумя, но также четырмя и шестью единицами сродства.—Далѣе, кромѣ тіо-эфировъ прямо соотвѣтствующихъ, по количеству сѣры, эфирамъ, существуютъ еще такіе, гдѣ сѣры содержится вдвое болѣе. Послѣдніе, по отношенію къ тіо-эфирамъ съ меньшимъ количествомъ сѣры, представляютъ тоже, что перекиси (*) по отношенію къ окисямъ. Такъ какъ въ соединеніяхъ строенія $\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}S_2$ и т. п. два пая сѣры очевидно не могутъ быть связаны въ частицѣ сродствомъ одноатомныхъ радикаловъ, то приходится принять, что здѣсь, также какъ и въ многосѣрнистыхъ соединеніяхъ водорода и одноатомныхъ металловъ, паи сѣры непосредственно соединены между собою:

$$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}(S''S'')''$$

Такое воззрѣніе подтверждается превращеніемъ этихъ частицъ въ меркаптаны (см. § 157,) при чемъ онѣ распадаются на двое,—и образованіемъ ихъ изъ меркаптидовъ при дѣйствіи іода (Kekulé и Linnemann):

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}S\right)+J_2=\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2+2NaJ.$$

Тіо-эфиры приготовляются обыкновенно двойными разложеніями, которыя соотвѣтствуютъ употребляемымъ для полученія меркаптановъ, но при которыхъ, вмѣсто сульфгидрата, берется сѣрнистый (или многосѣрнистый) металлъ. Тіо-эфиръ, происходящій такимъ образомъ,

(*) Перекиси алкогольныхъ радикаловъ неизвѣстны: опыты (Brodie) дали еще только намекъ на существованіе перекиси эфилена, но за то есть перекиси радикаловъ кислотныхъ (окси-углеводородныхъ) (см. § 230). Двусѣрнистые тіо-эфиры являются, до извѣстной степени, аналогами этихъ послѣднихъ.

бываетъ односѣрнистый, если взятъ односѣрнистый металлъ и—двусѣрнистый, при употребленіи многосѣрнистаго металла. Нѣкоторые тіо-эфиры могутъ происходить также при окисленіи меркаптановъ. Для одноатомныхъ радикаловъ приготовлены напр. двойными разложеніями: *сѣрнистый мэфилъ* $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}S$, *сѣрнистый эфилъ* $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$, *сѣрнистый амилъ* $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}S$, *сѣрнистый аллилъ* $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$ (летучее масло чеснока) и проч.; *двусѣрнистый эфилъ* $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$ можетъ получиться или изъ меркаптида, дѣйствіемъ іода, или двойнымъ разложеніемъ, а *двусѣрнистый фенилъ* приготовленъ окисленіемъ соотвѣтствующаго меркаптана, (см. § 157). Соединенія эти вообще представляютъ непріятно-пахнущія, летучія жидкости, а высшіе гомологи—напр. *сѣрнистый цетилъ*—тверды и кристалличны.

Изъ числа тіо-эфировъ двуатомныхъ радикаловъ извѣстны преимущественно сѣрнистыя соединенія эфилена: C_2H_4S и $(C_2H_4)_2S_2$ (Löwig и Weidmann, Krafts, Husemann). Оба онѣ тверды; первое аморфно и получается двойными разложеніями, второе—кристаллическое—образуется изъ перваго при нагрѣваніи, и можетъ также быть получено чистымъ двойнымъ разложеніемъ изъ ртутнаго соединенія эфиленнаго меркаптана (Husemann).

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\Hg''\end{matrix}\right\}S_2 + C_2H_4Br_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}S_2 + HgBr_2 .$$

Для многоатомныхъ радикаловъ, разумѣется, должны быть возможны и такія соединенія, гдѣ содержатся кислородъ и сѣра вмѣстѣ, но фактовъ сюда относящихся еще недостаетъ.—

Отъ тіо-эфировъ можно иногда, чистыми реакціями, переходить къ соотвѣтствующимъ окисламъ. Таковъ, по крайней мѣрѣ, случай превращенія сѣрнистаго аллила:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S + Ag_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O + Ag_2S.$$

Характеристичное, для тіо-эфировъ, присоединеніе кислорода совершается при дѣйствіи окисляющихъ реагентовъ. Смотря по натурѣ реагента и обстоятельствамъ реакціи, кислорода присоединяется одинъ или два пая. Такъ напр. изъ сѣрнистаго эфила происходитъ *эфилъ-сульфонъ* $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2$ (v. Oefele), а нѣкоторые гомологи сѣрнистаго эфила склоннѣе давать окиси—$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}SO$ (Зайцевъ 2-й). Галоиды, напр. бромъ, также могутъ быть присоединяемы тіо-эфирами. Такія реакціи присоединенія имѣютъ мѣсто, нетолько для тіо-эфировъ съ одноатомными радикалами, но также и для тіо-эфировъ эфиленныхъ.—Параллельно сѣрнистымъ соединеніямъ могутъ быть получаемы, соотвѣтствующими реакціями, соединенія селенистыя и теллуристыя.

Что касается галоидныхъ производныхъ эфировъ, то къ сказанному выше (§ 209) о дѣйствіи галоидовъ на эфиры остается добавить, что продукты высшаго замѣщенія претерпѣваютъ иногда, при нагрѣваніи, интересныя распаденія; напр.

хлорангидридъ трехлоро-уксусной кислоты.

$$\left.\begin{matrix}C_2Cl_5\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\}O \text{ даетъ } \left\{\begin{matrix}CCl_3\\COCl\end{matrix}\right. \text{ и } C_2Cl_6 .$$

Галоидныя производныя эфировъ (кислородныхъ) могутъ иногда терять, подъ вліяніемъ щелочей, галоидоводородную кислоту, доставляя, такимъ образомъ, возможность производить эфиры непредѣльные, или переходить, отъ однихъ непредѣльныхъ содержащихъ галоидъ эфировъ, къ эфирамъ непредѣльности большей, напр.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_8Br\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O-HBr=\left(\left.\begin{matrix}(C_5H_7)^{v}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right)^{IV} \text{(Reboul)}$$

Замѣщеніе водорода галоидами удается также и въ тіо-эфирахъ.

Группа 8-я. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.

Общая характеристика альдегидовъ и кетоновъ.

214. Кромѣ собственно-такъ-называемыхъ окисей двуатомныхъ алкогольныхъ радикаловъ R''O, существуетъ многочисленный классъ веществъ изомерныхъ съ ними, но характеризуемыхъ особыми свойствами и находящихся въ особыхъ опредѣленныхъ отношеніяхъ къ одноатомнымъ алкоголямъ и кислотамъ.—Однѣ изъ этихъ веществъ, называемые *альдегидами*, происходятъ изъ алкоголей *первичныхъ*, выдѣленіемъ двухъ паевъ водорода подъ вліяніемъ слабаго окисленія, напр.

$$\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\} O - H_2 = C_nH_{2n}O.$$

Альдегиды имѣютъ способность, окисляясь далѣе, присоединять пай кислорода и превращаться въ кислоту (ср. § 131)

$$C_nH_{2n}O + O = \left.\begin{matrix} C_nH_{2n-1}O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Вещества другаго рода, извѣстныя подъ именемъ *кетоновъ*, могутъ также, кромѣ другихъ способовъ ихъ образованія, получаться выдѣленіемъ H_2 при окисленіи алкоголей, но только изъ алкоголей *вторичныхъ*. Окисляясь, частица кетоновъ не соединяется съ O просто, подобно частицѣ альдегидовъ, а распадается, и образуетъ кислоты одноатомныя.

Какъ альдегиды, такъ и кетоны могутъ присоединять выдѣляющійся водородъ и переходить въ тѣ алкоголи, изъ которыхъ они произошли (ср. § 132), т. е. альдегиды въ первичные—,а кетоны во вторичные алкоголи. И альдегиды и кетоны не имѣютъ рѣзко выраженнаго ангидриднаго характера: они не соединяются съ водою прямо, какъ это дѣлаютъ окиси двуатомныхъ алкогольныхъ радикаловъ (см. 210), хотя и способны, соединяясь съ нѣкоторыми веществами, производить гидратныя тѣла.

Описанныя признаки и отношенія достаточно обна-

руживаютъ аналогію между альдегидами и кетонами, указывая, въ то же время, на существованіе характеристическихъ отличій между тѣми и другими. Къ такому же заключенію ведутъ, какъ ниже будетъ показано, и различные другіе признаки.

Химическое строеніе альдегидовъ и кетоновъ.

215. Аналогія альдегидовъ и кетоновъ, съ одной стороны, и различіе ихъ, съ другой—выражаются и въ химическомъ строеніи ихъ частицъ. Судить объ этомъ строеніи съ достаточною основательностью можно по нѣкоторымъ способамъ образованія и превращеніямъ этихъ веществъ.

При дѣйствіи на альдегиды хлора, они вымѣниваютъ пай водорода на галоидъ и переходятъ въ хлорангидриды кислотъ. Наоборотъ, есть примѣры полученія бензойнаго альдегида (масла горькихъ миндалей) замѣщеніемъ хлора водородомъ въ хлорангидридѣ бензойномъ (хлористомъ бензоилѣ), при дѣйствіи на послѣдній водородистой мѣди (Chiozza) или амальгамы натрія и сухаго хлороводорода (Lippmann), или такимъ же замѣщеніемъ ціана въ ціанистомъ бензоилѣ, при дѣйствіи на него цинка и слабой соляной кислоты (Kolbe). Между тѣмъ извѣстно, что хлорангидриды представляютъ простой радикалъ кислоты въ соединеніи съ хлоромъ, или—что все равно—они суть продукты обмѣна водянаго остатка кислотъ на хлоръ (ср. §§ 163 и 166). Сообразно этому приходится разсматривать альдегиды какъ водородистыя соединенія простаго радикала одноатомныхъ кислотъ, который, какъ извѣстно, состоитъ изъ углеводородной группы (алкогольнаго радикала) и группы СО. Углеродный пай этой послѣдней соединенъ въ кислотѣ непосредственно съ водянымъ остаткомъ, а въ галоидангидридахъ—съ галоидомъ; онъ же, очевидно, долженъ быть соединенъ въ альдегидахъ съ паемъ водорода. Такимъ образомъ становится ясно, что альдегиды заключаютъ алкогольный радикалъ въ соединеніи съ группою (CHO)'—радикаломъ муравейной кислоты (см. § 165), и слѣдовательно общая формула предѣльныхъ альдегидовъ будетъ.

$$\left\{\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ CHO \end{array}\right.$$

Правда, частица альдегидовъ отличается значительной подвижностью нѣкоторыхъ элементарныхъ составныхъ частей своихъ (см. § 218). Подвижность эта выражается напр. въ легкости, съ которою водородъ группы CHO переходитъ, при окисленіи альдегида—образованіи изъ него кислоты—въ водяной остатокъ; она же придаетъ альдегидамъ способность подвергаться нѣкоторымъ реакціямъ, похожимъ на тѣ, которыя свойственны гидратамъ или непредѣльнымъ тѣламъ,—но разсматривать альдегиды, какъ непредѣльные гидраты

$$\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C \\ H \end{matrix}\right\} O$$

, значило бы отказаться отъ возможности объяснять и рѣзкое отличіе ихъ, по химическимъ свойствамъ, отъ метамерныхъ съ ними непредѣльныхъ алкоголей (напр. пропіоновый альдегидъ отъ аллильнаго алкоголя), и сходство ихъ съ кетонами. Притомъ, гидраты вообще, при дѣйствіи PCl_5, вымѣниваютъ водяной остатокъ на пай хлора, а въ альдегидахъ, какъ и въ кетонахъ, при дѣйствіи того же реагента, происходитъ замѣщеніе пая кислорода двумя паями хлора: уксусный альдегидъ даетъ при этомъ *хлористый эфилиденъ* $C_2H_4Cl_2$—изомеръ *хлористаго эфилена* (см. § 119), а бензойный альдегидъ переходитъ въ *хлоробензолъ* $C_7H_6Cl_2$.

Въ пользу принятой выше раціональной формулы альдегидовъ говоритъ и указанное-уже (§ 168) образованіе ихъ, подобное происхожденію кетоновъ, при сухой перегонкѣ солей. Соль, дающая сама по себѣ кетонъ, производитъ альдегидъ, если она взята въ смѣси съ частичнымъ количествомъ муравейнокислой соли.— Что кетоны, въ свой чередъ, суть соединенія алкогольныхъ радикаловъ съ группою CO—въ этомъ едва ли можно сомнѣваться, если принять во вниманіе общій, чистый, синтетическій способъ образованія ихъ, при дѣйствіи кислотныхъ хлорангидридовъ на цинковыя со-

единенія алкогольныхъ радикаловъ (Freund), напр.

хлористый ацетилъ.

$$2\begin{cases}CH_3\\COCl\end{cases}+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\}Zn \text{ могутъ дать } 2\begin{cases}CH_3\\CO\\CH_3\end{cases}+ZnCl_2$$

или

$$2\begin{cases}CH_3\\COCl\end{cases}+\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}Zn=2\begin{cases}CH_3\\CO\\C_2H_5\end{cases}+ZnCl_2$$

Такимъ образомъ, причина аналогіи и различій, существующихъ между альдегидами и кетонами, объясняется химическимъ ихъ строеніемъ. Первые представляютъ алкогольный радикалъ и пай водорода, связанные группой CO, вторые—два алкогольныхъ радикала (различныхъ или тожественныхъ), соединенныхъ тою же группою; первые могутъ получаться при дѣйствіи хлорангидрида на металлическое соединеніе водорода, вторые—при вліяніи его на металлическое соединеніе алкогольнаго радикала.—Кетоны являются, такимъ образомъ, альдегидами, въ которыхъ водородъ замѣщенъ алкогольнымъ радикаломъ, и, параллельно этому, вторичные алкоголи, производящіе кетоны, отличаются отъ первичныхъ, дающихъ альдегиды, тѣмъ, что содержатъ такой же радикалъ вмѣсто одного пая водорода. Мало того, водородъ группы CHO въ альдегидахъ, при дѣйствіи натрія, можетъ быть замѣщенъ имъ, и получаемый продуктъ даетъ съ алкогольнымъ галоидангидридомъ кетонъ (Олевинскій). Ясно, что результатъ этой послѣдней реакціи представляетъ фактически замѣщеніе водорода въ альдегидѣ алкогольнымъ радикаломъ.

216. Кромѣ изомеріи альдегидовъ съ кетонами и другими различными окислами двуатомныхъ углеводородныхъ радикаловъ, и кромѣ метамеріи ихъ съ непредѣльными одноатомными алкоголями, мыслимы и случаи изомеріи альдегидовъ между собою. Для каждаго альдегида характеристично присутствіе въ частицѣ группы CHO, слѣдовательно изомерія альдегидовъ можетъ зависѣть, какъ и изомерія соотвѣтствующихъ имъ кислотъ, отъ изомеріи алкогольныхъ радикаловъ, соединен-

Изомерія альдегидовъ и кетоновъ.

ныхъ съ этою группою, а случаи изомеріи алкогольныхъ радикаловъ уже знакомы читателю изъ предъидущаго.—Фактовъ сюда относящихся, до сихъ поръ, къ сожаленію, еще неоткрыто, но ясно, что по числу изомерныхъ алкоголей *теоретически возможны*: одинъ альдегидъ пропіоновой, два бутириновыхъ альдегида—

бутириновый альдегидъ (содержащій пропилъ).		изобутириновый альдегидъ (содержащій псейдопропилъ)
$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CHO \end{cases}$	и	$\begin{cases} CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CHO \end{cases}$,

—четыре альдегида валеріановыхъ, гдѣ въ соединеніи съ CHO заключается или нормальный бутилъ, или первичный псейдобутилъ, или вторичный бутилъ, или, наконецъ, третичный бутилъ и т. д.—Далѣе понятно также, что если эти альдегиды существуютъ, то каждый изъ нихъ долженъ превращаться окисленіемъ въ соотвѣтствующую кислоту; напр. бутириновый – въ бутириновую кислоту, изобутириновый—въ изобутириновую кислоту (см. §§ 131 и 172) и т. д.

Что касается кетоновъ, то ясно, что и они могутъ быть изомерны между собою, и что ихъ изомерія должна условливаться различіемъ алкогольныхъ радикаловъ связываемыхъ группою CO. Различіе это можетъ быть двухъ родовъ: или кетонъ заключаетъ радикалы различнаго состава, или составъ радикаловъ одинаковъ, но они не тожественны, а только изомерны между собою. Такимъ образомъ, для формулы $C_5H_{10}O$ мыслимы три кетона:

кетонъ двуэфильный.	кетонъ мэфилопропильный.	кетонъ мэфило-псейдопропильный.
$\begin{cases} C_2H_5 \\ CO \\ C_2H_5 \end{cases}$,	$\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_2(C_2H_5) \end{cases}$,	$\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH(CH_3)_2 \end{cases}$.

Между первымъ изъ этихъ кетоновъ и двумя остальными будетъ существовать различіе перваго рода; между вторымъ и третьимъ кетонами—различіе втораго

рода. Для кетоновъ болѣе сложныхъ, число изомеровъ будетъ, разумѣется, значительно больше: для формулы $C_7H_{14}O$ являются напр. возможными, кромѣ изомеровъ, отличающихся различнымъ составомъ радикаловъ, три изомера всѣ содержащіе радикалъ C_3H_7=Pr (пропилъ) или Ps.pr.(псейдопропилъ):

двупропильный кетонъ.	пропило-псейдопропильный кетонъ.	дву-псейдопропильный кетонъ.
$\begin{cases} Pr. \\ CO \\ Pr. \end{cases}$	$\begin{cases} Ps.pr. \\ CO \\ Pr. \end{cases}$	$\begin{cases} Ps.pr. \\ CO \\ Ps.pr. \end{cases}$

Если обращать вниманіе только на отношеніе кетоновъ къ альдегидамъ, принимая первые, какъ это дѣлалъ еще Gerhardt, за соединенія кислотныхъ радикаловъ съ алкогольными,—вторые, за соединенія кислотныхъ радикаловъ съ паемъ водорода, и если оставить въ сторонѣ химическое строеніе этихъ радикаловъ, то кетоны, имѣющіе въ сущности одинаковое химическое строеніе, могутъ показаться на первый взглядъ различными. Такой случай будетъ имѣть мѣсто напр. для кетона, приготовляемаго дѣйствіемъ хлористаго ацетила на цинк-амилъ или дѣйствіемъ хлористаго капроила на цинк-мэфилъ. Первый изъ нихъ является *ацетилъ-амиломъ* $\begin{cases} C_2H_3O \\ C_5H_{11} \end{cases}$, второй—*капроилъ-мэфиломъ* $\begin{cases} C_6H_{11}O \\ CH_3 \end{cases}$, но это кажущееся различіе изчезаетъ, какъ скоро будетъ взято въ разсчетъ, что въ ацетилѣ заключается мэфилъ, а въ капроилѣ (обыкновенномъ) тотъ же амилъ, какъ и въ цинкамилѣ. Два различные съ перваго взгляда тѣла оба становятся тогда кетономъ *мэфило-амильнымъ* $\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_5H_{11} \end{cases}$, или—что все равно—$\begin{cases} C_5H_{11} \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$, и различіе ихъ представляется

возможнымъ въ такомъ только случаѣ, когда допустятъ, что двѣ единицы сродства группы CO'' дѣйствуютъ не одинаково. Между тѣмъ, для принятія такой гипотезы, еще нѣтъ достаточныхъ основаній. Въ самомъ дѣлѣ, хотя нѣкоторые химики (Kolbe) и склонны допускать различіе кетона $\begin{cases} CH_3 \\ CO \\ C_5H_{11} \end{cases}$ отъ кетона $\begin{cases} C_5H_{11} \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$ но сравненіе образцовъ мэфило-амильнаго кетона, полученнаго двумя различными упомянутыми-выше способами, говоритъ въ пользу ихъ тожества (Поповъ).

Способы образованія альдегидовъ и кетоновъ.

217. Кромѣ общихъ способовъ образованія альдегидовъ и кетоновъ, упомянутыхъ выше, существуютъ еще и другіе, болѣе частные способы. Такъ, гликолъ, подъ отнимающимъ воду вліяніемъ хлористаго цинка, производитъ альдегидъ уксусный (Wurtz); тотъ же альдегидъ можетъ образоваться при сильномъ нагрѣваніи бромистаго эфилена съ водою (Carius), причемъ выдѣляется 2HBr. Въ томъ и другомъ случаѣ происходитъ, повидимому, перемѣщеніе паевъ водорода—превращеніе группы $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ въ группу $\begin{cases} CH_3 \\ CH \end{cases}$. Далѣе, альдегиды могутъ получаться при окисленіи нѣкоторыхъ двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ или ихъ амидныхъ производныхъ: эфилидено-молочная кислота и аланинъ (см. 179) даютъ, такимъ образомъ, уксусный альдегидъ.—Цѣлый рядъ альдегидовъ происходитъ изъ веществъ протеиновыхъ (творожины и т. п.) подъ вліяніемъ окисленія (Guckelberger). Единственный извѣстный непредѣльный альдегидъ ряда $C_nH_{2n-2}O$—*акролеинъ* C_3H_4O—образуется нетолько окисленіемъ аллильнаго алкоголя, но и потерею воды изъ глицерина (см. § 149).—Нѣкоторые непредѣльные альдегиды встрѣчаются иногда въ природѣ въ готовомъ состояніи, или происходятъ при особыхъ превращеніяхъ природныхъ веществъ: *ангеликовый* альдегидъ заключается въ летучемъ маслѣ римской ромашки (Anthemis nobilis), обыкновенная (лавровая) камфора $C_{10}H_{16}O$, представляющая альдегидъ борнеола

и могущая образоваться, окисленіемъ, изъ него или (по свидѣтельству Berthelot) изъ твердаго камфена $C_{10}H_{16}$— добывается обыкновенно изъ растенія Laurus Camphora. Изъ числа ароматическихъ альдегидовъ $C_nH_{2n-8}O$, *куминовый* $C_{10}H_{12}O$ составляетъ кислородную часть летучихъ маслъ римскаго тмина (Cuminum cyminum) и водяной цикуты (Cicuta virosa) (Trapp), а еще болѣе непредѣльный *коричный* альдегидъ C_9H_8O заключается въ коричномъ летучемъ маслѣ.—Бензойный альдегидъ C_7H_6O (летучее масло горькихъ миндалей)—наиболѣе изслѣдованный изъ числа ароматическихъ альдегидовъ—представляетъ замѣчательный примѣръ происхожденія раскисленіемъ самой соотвѣтствующей ему кислоты (см. § 175). Изъ горькихъ миндалей, онъ получается вслѣдствіе распаденія, находящагося въ нихъ, особаго азотистаго кристаллическаго глюкозида амигдалина. Амигдалинъ встрѣчается также и въ различныхъ частяхъ нѣкоторыхъ другихъ растеній изъ отдѣла яблоковыхъ (Pomaceae) и миндальныхъ (Amygdaleae)— въ листахъ лавровишни (Prunus laurocerasus) и проч. Распаденіе амигдалина можетъ совершаться при дѣйствіи воды и особаго сложнаго тѣла (*эмульзина* или *синаптаза*), находящагося обыкновенно въ бѣлкѣ сѣмянъ, содержащихъ амигдалинъ. Въ одно время съ бензойнымъ альдегидомъ, изъ амигдалина происходятъ декстрозъ и синильная кислота.—Наконецъ, для коричнаго альдегида существуетъ синтетическій способъ образованія изъ бензойнаго и уксуснаго альдегида, при содѣйствіи хлороводорода (Bertagnini)—способъ, соотвѣтствующій происхожденію коричной кислоты изъ бензойной (см. § 177).

Кетоны образуются нетолько при сухой перегонкѣ опредѣленныхъ солей или смѣсей ихъ (ср. § 168), но и при сухой перегонкѣ, или другихъ превращеніяхъ нѣкоторыхъ другихъ веществъ: наиболѣе изслѣдованный *двуметильный кетонъ* (*уксусный кетонъ* или *ацетонъ*) происходитъ напр. при сухой перегонкѣ дерева, сахара, крахмала, лимонной и виннокаменной кислотъ,—при дѣйствіи нѣкоторыхъ окисляющихъ или отнимающихъ во-

ду веществъ на лимонную кислоту и, также, при пропусканіи паровъ уксусной кислоты чрезъ раскаленныя трубки. Сама сухая перегонка солей не даетъ исключительно одинъ кетонъ: вмѣстѣ съ главнымъ продуктомъ—кетономъ, содержащимъ дважды алкогольный радикалъ, находящійся въ кислотѣ—происходитъ обыкновенно цѣлый рядъ кетоновъ гомологичныхъ съ нимъ по эмпирическому составу. Точно также, впрочемъ, и перегонка солей съ муравейно-кислой солью даетъ не одинъ только альдегидъ, но и низшіе его гомологи: изъ смѣси бутиринокислаго и муравейнокислаго кальція образуется, напр., вмѣстѣ съ бутириновымъ, и пропіоновый альдегидъ (Michaelson).

Иногда кетоны встрѣчаются и въ природѣ: одинъ изъ кетоновъ, заключающихъ C_{10} въ частицѣ, находится напр. въ летучемъ маслѣ руты (Ruta graveolens).— Наконецъ, для уксуснаго (двумэфильнаго) кетона былъ наблюдаемъ еще особый случай образованія, дѣйствіемъ хлорацетена на мэфилъ-алкоголятъ натрія (Friedel).

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ Na \end{matrix}\right\} O + C_2H_3Cl = C_3H_6O + NCl.$$

Разумѣется, что здѣсь должно предполагать перемѣщеніе паевъ, также какъ и при соотвѣтствующемъ синтезѣ кислоты коричной (см. § 177).

Физическія свойства альдегидовъ и кетоновъ.

218. Болѣе простые изъ предѣльныхъ альдегидовъ и кетоновъ представляютъ летучія жидкости, точка кипѣнія которыхъ возвышается по мѣрѣ увеличенія сложности частицы; точно также возвышается и точка плавленія более сложныхъ альдегидовъ и кетоновъ, представляющихъ твердыя кристалличныя тѣла.—Наиболѣе изслѣдованные изъ всѣхъ предѣльныхъ—уксусный альдегидъ и димэфилкетонъ или ацетонъ—кипятъ: первый при $+21^0$, а второй при $+56^0$. Сравненіе точки кипѣнія этаго альдегида съ точкой кипѣнія окиси эфилена намекаетъ на то, что вообще эфиры гликоловъ летучѣе альдегидовъ изомерныхъ съ ними. Ароматическіе альдегиды и кетоны вообще менѣе ле-

тучи, чѣмъ предѣльные: напр. масло горькихъ миндалей, представляющее жидкость тяжеле воды, кипитъ при 179,5°, а кетонъ бензойной кислоты *дифэнил-кетонъ* или *бензофенонъ* $\begin{cases} C_6H_5 \\ CO \\ C_6H_5 \end{cases}$ твердъ, кристалличенъ, плавится при 46° и кипитъ при 315°.—

Легко-летучіе альдегиды и кетоны вообще обладаютъ различными, болѣе или менѣе сильными и характеристичными запахами, а непредѣльный альдегидъ акролеинъ C_3H_4O имѣетъ необыкновенно-острый, ѣдкій запахъ.

Химическія отношенія альдегидовъ вообще. Обмѣнныя разложенія ихъ.

219. По химическимъ свойствамъ, альдегиды представляютъ одну изъ самыхъ своеобразныхъ и странныхъ группъ: не смотря на свою предѣльность, которую, принимая во вниманіе вышеприведенныя и другія соображенія, нельзя недопустить—они способны, во множествѣ случаевъ, соединяться съ другими частицами. Съ другой стороны, при двойныхъ разложеніяхъ, альдегиды могутъ обмѣнивать, нетолько, въ однихъ случаяхъ, паи водорода, въ другихъ—паи кислорода, но также и оба эти паи вмѣстѣ, такъ что по наружному виду послѣдняя реакція является какъ бы замѣщеніемъ водянаго остатка.—Примѣры измѣненія химическаго строенія частицъ или ихъ остатковъ, при дѣйствіи сильныхъ реагентовъ, встрѣчаются и у веществъ, въ предѣльности которыхъ никто не сомнѣвается, таковъ напр случай образованія уксусно-кислаго натрія изъ угольной кислоты и натрій-мэфила. Подобную же перегруппировку приходится принять и при большинствѣ превращеній альдегидовъ; но здѣсь она происходитъ съ особенною легкостью и, простираясь преимущественно на паи водорода и паи кислорода группы CHO, указываетъ на замѣчательную подвижность этихъ паевъ.

Реакціи, о которыхъ будетъ говориться здѣсь и ниже, наблюдаемы были по преимуществу на двухъ наиболѣе изслѣдованныхъ альдегидахъ: уксусномъ и бензойномъ.—Къ двойнымъ разложеніямъ альдегидовъ, кромѣ замѣщенія водорода группы CHO посредствомъ Cl (превращеніе въ хлорангидридъ кислоты) и замѣщенія O двумя паями

хлора, о чемъ упомянуто было выше (см. §§ 119 и 214), отнесутся: обмѣнъ кислорода на сѣру, происходящій при дѣйствіи сѣроводорода, замѣщеніе водорода углеводородной группы хлоромъ, замѣченное (Kündig) у валеріановаго альдегида, и нитрованіе ароматическихъ альдегидовъ.

При этихъ реакціяхъ, предѣльность частицы не нарушается, въ противоположность тому случаю, когда обмѣнъ простирается на H и O разомъ. Замѣчательный случай такого обмѣна, результатомъ котораго является непредѣльная частица, имѣетъ мѣсто, при дѣйствіи фосгена на уксусный альдегидъ (Гарничъ-Гарницкій)

$$C_2H_4O + COCl_2 = \underset{\text{хлорацетенъ.}}{C_2H_3Cl} + HCl + CO_2.$$

Кромѣ того, довольно общій видъ двойнаго разложенія, свойственнаго альдегидамъ, имѣетъ мѣсто, при дѣйствіи на нихъ амміака или аминовъ—болѣе или менѣе замѣщенныхъ амміаковъ (см. § 80). Съ послѣдними, это замѣщеніе происходитъ съ особенною легкостью, и происходитъ даже для уксуснаго альдегида и акролеина (Schiff), между тѣмъ какъ съ амміакомъ даютъ такой обмѣнъ нѣкоторые болѣе сложные предѣльные альдегиды (энантовый $C_7H_{14}O$) и альдегиды ароматическіе. Весь кислородъ альдегида и весь водородъ амміака, или амміакальный—прямо-соединенный съ азотомъ—водородъ амина, выдѣляется при этомъ въ видѣ воды, такъ что реакціи выразятся вообще слѣдующими уравненіями:

$$3CnHmO + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}(CnHm)'' \\ (CnHm)'' \\ (CnHm)''\end{matrix}\right\} N_2 + 3H_2O$$

$$2CnHmO + 2NH_2R' = \left.\begin{matrix}(CnHm)'' \\ (CnHm)'' \\ R_2\end{matrix}\right\} N_2 + 2HO$$

$$CnHmO + 2NHR'_2 = \left.\begin{matrix}(CnHm)'' \\ R'_2 \\ R'_2\end{matrix}\right\} N_2 + H_2O$$

Нѣкоторые изъ такихъ производныхъ, имѣющихъ вообще весьма слабый щелочной характеръ, могутъ, при дѣйствіи возвышенной температуры, переходить въ изомерныя вещества съ опредѣленно-щелочными свойствами. Переходъ этотъ вѣроятно условливается измѣненіемъ строенія двуатомной углеводородной группы. Возможность такого превращенія доказывается наблюденіями (Carius) надъ переходомъ, при нагрѣваніи, нѣкоторыхъ производныхъ заключающихъ группу C_2H_4 (эфилиденъ), перешедшую въ нихъ изъ уксуснаго альдегида, въ изомерныя производныя, содержащія эфиленъ. Примѣромъ можетъ служить здѣсь превращеніе *гидробензамида*

$$\left.\begin{matrix} C_7H_6 \\ C_7H_6 \\ C_7H_6 \end{matrix}\right\} N_2$$

(тѣла образующагося при дѣйствіи воднаго аммiака на бензальдегидъ) въ изомерную щелочь *амаринъ*, или—*фурфурамида* въ *фурфуринъ* (см. § 245).

220. По реакціямъ только-что-изложеннымъ и по способности къ прямому соединенію, альдегиды становятся какъ-бы на рубежѣ между предѣльными и непредѣльными частицами. Подобно большинству этихъ послѣднихъ, они оказываютъ стремленіе переходить въ полимеры: изъ двухъ или болѣе частицъ альдегида образуется тогда одна новая частица. О химическомъ строеніи различныхъ полимерныхъ видоизмѣненій альдегидовъ неизвѣстно пока ничего положительнаго. Уксусный альдегидъ самъ собою превращается со временемъ въ кристаллическое летучее тѣло *метальдегидъ* переходящій, при нагрѣваніи до 180°—200°, снова въ альдегидъ. Вмѣстѣ съ метальдегидомъ происходитъ изъ альдегида, при дѣйствіи воды съ прибавкой малаго количества минеральныхъ кислотъ, жидкое, кипящее при 124°, видоизмѣненіе—*паральдегидъ*, котораго эмпирическая формула, судя по плотности пара, будетъ $C_6H_{12}O_3$, и которое также способно опять переходить въ альдегидъ. Съ паральдегидомъ тожественъ или изомеренъ *элальдегидъ* (Fehling), который осаждается изъ альдегида въ холодѣ въ видѣ кристалловъ, плавящихся при +2°, и, при дѣйствіи различныхъ реагентовъ (PCl_5, уксуснаго

Прямыя соединенія альдегидовъ.

ангидрида и проч.) вообще даетъ тѣ же самыя производныя какъ альдегидъ. Способность эта и способность предъидущихъ полимеровъ переходить въ альдегидъ указываютъ, по видимому, что при образованіи ихъ изъ альдегида, соединеніе частицъ этаго послѣдняго между собою происходитъ не вслѣдствіе непосредственнаго взаимнодѣйствія паевъ угля (какъ это бываетъ, вѣроятно, у настоящихъ непредѣльныхъ тѣлъ), а помощію паевъ кислорода. При дѣйствіи хлористаго цинка и, также, при нѣкоторыхъ другихъ условіяхъ, происходитъ изъ альдегида *акральдегидъ*—жидкость съ острымъ запахомъ и точкой кипѣнія 110°, представляющая частицу $C_4H_8O_2$. Подобнымъ же образомъ, и еще легче, переходитъ въ полимеры непредѣльный акролеинъ.— Бензойный альдегидъ, при содѣйствіи алкогольнаго раствора ціанистаго калія, или при нагрѣваніи до 100° съ известковой или баритовой водою, превращается въ бѣлый кристаллическій полимеръ *бензоинъ* $C_{14}H_{12}O_2$, отличающійся способностью терять H_2, подъ вліяніемъ хлора или дымящейся азотной кислоты, и переходить въ *бензилъ* $C_{14}H_{10}O_2$, а подъ вліяніемъ амальгамы натрія, выдѣлять O, производя *дезоксибензоинъ* $C_{14}H_{12}O$ (Зининъ).

Особенно характеристиченъ для альдегидовъ случай присоединенія къ нимъ пая кислорода, при чемъ они превращаются въ соотвѣтствующія кислоты; пай водорода изъ альдегида переходитъ при этомъ въ водяной остатокъ и группа CHO измѣняется въ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$. Стремленіе альдегидовъ къ окисленію обыкновенно такъ велико, что они большею частью способны поглощать кислородъ воздуха, возстановлять окись серебра и проч. Реакцію, обратную окисленію по результату, представляетъ присоединеніе къ альдегидамъ водорода (ср. § 132), при чемъ должно имѣть мѣсто передвиженіе кислороднаго пая той же группы CHO, подвергающейся превращенію въ $\left.\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$.—Замѣчательно, что обѣ эти реакціи вмѣстѣ—окисленіе одной частицы альдегида и возстановленіе другой—происходятъ подъ вліяніемъ щелочи (см. §§ 132 и 139).

Для альдегидовъ предѣльныхъ характеристична также способность соединяться прямо съ амміакомъ. Смотря по натурѣ альдегида и условіямъ, подъ которыми реакція происходитъ (употребленію газообразнаго или воднаго амміака и т. п.), результатъ ея можетъ быть различенъ: частица альдегида соединяется или съ одной частицей амміака, или—съ тремя. Въ первомъ случаѣ происходятъ такъ называемые *альдегид-амміаки* представляющіе, вѣроятно, аналоги нашатыря, гдѣ вмѣсто хлора находится радикалъ кислоты. Такимъ образомъ содержится простѣйшій альдегидъ—уксусный:

$$C_2H_4O + NH_3 = C_2H_7NO = (\text{вѣроятно}) \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ NH_4 \end{matrix} \right. .$$

При дѣйствіи кислотъ, альдегид-амміакъ выдѣляетъ опять альдегидъ.

При томъ же наружномъ видѣ, реакція можетъ, кажется, имѣть и другое внутреннее значеніе: такъ называемый *валералдегид-амміакъ* $C_5H_{13}NO$ имѣетъ, напр., свойства слабой щелочи, и можетъ соединяться съ кислотами (H. Strecker). Такое содержаніе намекаетъ на то, что онъ аналогиченъ амміаку, а не нашатырю, и подобно щелочамъ происходящимъ изъ окиси эфилена, быть можетъ, представляетъ частицу $\left. \begin{matrix} [(C_5H_{10})(HO)]' \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$, гдѣ C_5H_{10} имѣетъ то же строеніе, какъ въ валеральдегидѣ. При нагрѣваніи съ воднымъ амміакомъ до 130° въ запаянныхъ трубкахъ, валералдегидъ даетъ реакцію:

$$3C_5H_{10}O + H_3N = C_{15}H_{13}NO_3 \quad (\text{J. Erdmann}).$$

Происходящее вещество представляетъ щелочь, соотвѣтствующую, вѣроятно, сокращенной раціональной формулѣ $\left. \begin{matrix} [(C_5H_{10})''HO] \\ [(C_5H_{10})''HO] \\ [(C_5H_{10})''HO] \end{matrix} \right\} N$.—Будетъ ли здѣсь группа C_5H_{10} имѣть то же строеніе какъ въ валеральдегидѣ, или подверглась она перегруппировкѣ—еще не рѣшено. Быть

можетъ, что различіе превращеній, имѣющихъ мѣсто для разныхъ альдегидовъ, условливается различнымъ строеніемъ той группы, которая въ нихъ соединена съ CHO—что, напр., альдегиды соотвѣтствующіе нормальнымъ алкоголямъ окажутся преимущественно склоннымъ къ одному—, а альдегиды отвѣчающіе первичнымъ псейдоалкоголямъ—къ другому роду реакцій.

Къ числу случаевъ соединенія альдегидовъ относится еще образованіе аланина (см. § 179) и его гомологовъ. Хотя аланинъ получается изъ уксуснаго альдегидамміака и синильной кислоты, при содѣйствіи соляной кислоты, но конечный результатъ реакціи выражается уравненіемъ

$$C_2H_4O + CNH + H_2O = \left\{\begin{matrix} C_2 \\ C \end{matrix}\right. \begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N \\ \begin{matrix} O \\ \left.H\right\} O \end{matrix} \end{matrix} .$$

Образованіе аланина представляетъ, впрочемъ, послѣднюю фазу, которой предшествуютъ двѣ другія (H. Strecker), дающія начало особымъ щелочамъ, химическое строеніе которыхъ остается еще неопредѣленнымъ:

альдегид-амміакъ.

$$3(C_2H_4O + NH_3) + 3CNH = C_9H_{15}N_5 + NH_3 + 3H_2O,$$

а при содѣйствіи соляной кислоты получается—

гидроціанальдинъ.

$$C_9H_{15}N_5 - NH_3 = C_9H_{12}N_4$$

и наконецъ, далѣе—

аланинъ.

$$C_9H_{12}N_4 - HN_3 + 6H_2O = 3(C_3H_7NO_2) .$$

Хотя гликолы, къ которымъ альдегиды относились бы какъ окиси (полные ангидриды), еще не найдены, однакоже существуютъ много производныхъ, которыя можно разсматривать какъ продукты замѣщенія воднаго водорода этихъ гликоловъ. Къ такимъ производнымъ, получаемымъ присоединеніемъ различныхъ частицъ къ альдегидамъ, эти послѣдніе относятся также, какъ относится окись эфилена къ соотвѣтствующимъ (изомернымъ съ альдегидами) производнымъ эфил-гликола.—Ук-

сусный альдегидъ соединяется, напр., съ уксуснымъ ангидридомъ, хлористымъ ацетиломъ, хлористымъ эфиломъ, и связующимъ элементомъ служитъ, вѣроятно, въ этихъ соединеніяхъ, пай кислорода:

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O = \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_4 \\ C_2H_3O \end{matrix} \begin{matrix} \}O \\ \}O \end{matrix}$$

$$C_2H_4O + C_2H_3OCl = \left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$$

$$C_2H_4O + C_2H_5Cl = \left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

Такія же производныя альдегидовъ могутъ получаться и двойными разложеніями хлористыхъ производныхъ, образующихся замѣщеніемъ, въ альдегидѣ, кислорода хлоромъ (см. § 214). Напр., соединеніе альдегида съ хлористымъ эфиломъ даетъ съ алкоголятомъ натрія *ацеталъ* (изомеръ діэфилина гликола, см. § 211)—вещество, могущее образоваться тоже при окисленіи виннаго спирта:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ 2(C_2H_5) \end{matrix}\right\} O_2 + NaCl$$

хлоробензолъ.

$$C_7H_6Cl_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \end{matrix}\right\} O\right) = \left.\begin{matrix} C_7H_6 \\ 2(C_2H_3O) \end{matrix}\right\} O_2 + 2AgCl$$

Всѣ эти производныя альдегидовъ вообще отличаются отъ изомерныхъ производныхъ гликоловъ тѣмъ, что при разложеніяхъ, при которыхъ послѣднія выдѣляютъ гидратъ т. е. гликолъ—первыя не образуютъ гидратовъ, а возраждаютъ альдегидъ, напр:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_6 \\ 2(C_2H_3O) \end{matrix}\right\} O_2 + 2KHO = C_7H_6O + 2\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O\right) + H_2O.$$

Наконецъ, альдегиды, также какъ и многіе кетоны, обладаютъ способностью соединяться съ кислыми сѣрнистокислыми щелочными солями и сѣрнистой кислотой.

Въ послѣднемъ случаѣ происходятъ особыя кислоты, а въ первомъ—соли этихъ кислотъ, имѣющія обыкновенно видъ мелкихъ чешуистыхъ кристалловъ и выдѣляющія снова альдегидъ при дѣйствіи ѣдкихъ или углекислыхъ щелочей. Образованіе этихъ солей происходитъ съ особенною легкостью, и имъ пользуются для полученія альдегидовъ въ чистомъ состояніи.

Химическія отношенія кетоновъ.

221. Подобно альдегидамъ, кетоны способны и къ двойнымъ разложеніямъ, и къ реакціямъ присоединенія. Стремленіе къ послѣднимъ выражается въ нихъ однакоже менѣе рѣзко, чѣмъ у альдегидовъ.—Третій интересный рядъ превращеній кетоновъ—превращеній, условливаемыхъ выдѣленіемъ воды—имѣетъ мѣсто при дѣйствіи нѣкоторыхъ веществъ, имѣющихъ способность отнимать воду, напр. сѣрной кислоты и проч. Во всѣхъ этихъ случаяхъ количество угля въ частицѣ не уменьшается, а иногда даже увеличивается—обстоятельство, подтверждающее существованіе непосредственной связи между всѣми паями угля въ частицѣ кетоновъ. Наконецъ, окисленіе кетоновъ представляетъ такое—и, по видимому, довольно правильное—превращеніе кетоновъ, при которомъ происходятъ продукты съ количествомъ угля меньшимъ, чѣмъ было въ частицѣ кетона.—Впрочемъ, факты относящіеся ко всѣмъ этимъ случаямъ были, преимущественно, или даже исключительно, наблюдаемы только надъ кетономъ *димэфильнымъ* (уксуснымъ кетономъ, *ацетономъ*).

Главная обмѣнная реакція ацетона заключается въ замѣщеніи галоидомъ или водорода (при дѣйствіи хлора и брома), или кислорода (при дѣйствіи PCl_5). Количество входящаго галоида и выдѣляющагося водорода доходитъ, смотря по условіямъ реакціи, отъ 1-го до 5-ти паевъ.—Тѣло, получаемое замѣщеніемъ кислорода ($C_3H_6Cl_2$ *мэфил-хлорацетолъ* Friedel'я), представляетъ, очевидно, хлористое соединеніе одного изъ изомерныхъ видоизмѣненій пропилена, по всей вѣроятности—$\begin{cases} CH_3 \\ CCl_2 \\ CH_3 \end{cases}$. —

Также какъ другія галоидныя соединенія углеводородовъ C^nH^{2n} , мэфил-хлорацетолъ способенъ терять HCl , переходя въ C_3H_5Cl.—Охлоренные ацетоны могутъ, въ свою очередь, обмѣнивать O на Cl_2, а происходящія тѣла способны терять HCl (Fittig и Borsche), такъ что изъ ацетона можно переходить, такимъ образомъ, къ галоидным производнымъ, болѣе или менѣе богатымъ галоидомъ, предѣльнымъ $C_3(HиCl)_8$ или непредѣльнымъ $C_3(HиCl)_6$.

По всей вѣроятности, подобнымъ же образомъ будутъ содержаться и другія кетоны, а такъ какъ вообще ихъ легко получать синтетически, съ совершенно опредѣленнымъ химическимъ строеніемъ, то описанныя замѣщенія должны давать возможность приготовлять различныя видоизмѣненія галоидныхъ производныхъ углеводородовъ, отъ которыхъ можно далѣе переходить къ опредѣленнымъ видоизмѣненіяхъ другихъ классовъ веществъ.

Съ амміакомъ, ацетонъ можетъ входить въ двойное разложеніе подобно альдегидамъ. Здѣсь, какъ и тамъ, кислородъ ацетона и водородъ амміака элиминируются въ видѣ воды; результатомъ реакціи является щелочь $C_9H_{18}N_2=(C_3H_6)''_3N_2$ *ацетонинъ* (Städeler).

По способности прямо присоединять водородъ, принадлежащей по видимому всѣмъ кетонамъ, они отвѣчаютъ альдегидамъ (см. § 213), но въ то же время рѣзко отличаются отъ послѣднихъ неспособностью присоединять кислородъ. Вмѣстѣ съ присоединеніемъ двухъ паевъ водорода къ частицѣ кетона (образованіемъ вторичнаго алкоголя), здѣсь идетъ обыкновенно другая реакція—присоединеніе двухъ паевъ водорода къ двумъ частицамъ кетона, причемъ образуется, изъ ацетона, такъ называемый *пинаконъ* (Städeler, Friedel), изъ *бензофенона* (бензойнаго кетона)—*бензпинаконъ* (Linnemann) (*)

$$2C_3H_6O+H_2=C_6H_{14}O_2$$
$$2C_{13}H_{10}O+H_2=C_{26}H_{22}O_2$$

(*) Нѣкоторые альдегиды также способны къ подобному превращенію. По крайней мѣрѣ одинъ изъ нихъ—акролеинъ—можетъ давать *акропинаконъ* (Linnemann):

$$2C_3H_4O+H_2=C_6H_{10}O_2$$

Пинаконы являются въ различныхъ видоизмѣненіяхъ, отличающихся температурой кипѣнія и тѣмъ, что одни изъ нихъ жидки при обыкновенной температурѣ, другія тверды. Реакція образованія пинаконовъ представляетъ, очевидно, промежуточную фазу превращенія кетоновъ въ алкоголь; тѣмъ не менѣе однакоже, при дѣйствіи выдѣляющагося водорода, только бензпинаконъ даетъ алкоголь *бензгидролъ* (см. § 141), а пинаконъ не измѣняется вовсе (Linnemann). Окисляющими реагентами, пинаконы опять превращаются въ кетонъ—обстоятельство, заставляющее догадываться, что въ частицѣ пинаконовъ едва-ли существуетъ непосредственная связь между углеродными группами, принадлежавшими кетону, и что тѣла эти представляютъ ангидридо-гидраты. Въ этомъ предположеніи раціональная (неполная) формула пинакона была бы $\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_6 \\ H \end{matrix} \left| \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} \right.$ —

Съ двусѣрнистокислыми щелочными солями, большая часть кетоновъ входитъ легко, подобно альдегидамъ, въ кристаллическія соединенія, но встрѣчаются однако же и кетоны неимѣющіе этой способности. Таковы будутъ напр. кетонъ *пропил-эфильный* $\left\{ \begin{matrix} C_3H_7 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix} \right.$ (Бутлеровъ) и кетонъ *фенил-эфильный* $\left\{ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix} \right.$ (Kalle).

При дѣйствіи галоидовъ, кетоны не только способны обмѣнивать на нихъ свой водородъ, но также и прямо соединяться съ ними; по крайней мѣрѣ, ацетонъ можетъ давать съ бромомъ тѣло $C_3H_6OBr_2$ (Linnemann), химическое строеніе котораго остается неразъясненнымъ. Тѣло это довольно непостоянно, и легко отдѣляетъ HBr или 2HBr, переходя въ пропіоновыя или акриловыя производныя.

Особый рядъ интересныхъ, но мало изслѣдованныхъ превращеній, сопровождающихся усложненіемъ—непосредственнымъ соединеніемъ паевъ угля между собою—претерпѣваетъ ацетонъ, отдѣляя большее или меньшее

количество воды, подъ вліяніемъ сѣрной кислоты, безводной извести, ѣдкаго кали и т. п. Сюда отнесутся слѣдующія реакціи (ср. § 115):

окись мезитила.
$$2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O \text{ (Kane)}$$
форонъ.
$$3C_3H_6O - 2H_2O = C_9H_{14}O \text{(Fittig)}$$
ксилитолъ.
$$4C_3H_6O - 3H_2O = C_{12}H_{18}O \text{(Löwig и Weidemann)}$$

и также

мезитиленъ.
$$3C_3H_6O - 3H_2O = C_9H_{12} \text{ (Kane)}$$

Мезитиленъ особенно интересенъ тѣмъ, что хотя и принадлежитъ по составу къ ароматическимъ углеводородамъ, но, при окисленіи (по новѣйшимъ наблюденіямъ (Fittig'а), даетъ только уксусную кислоту, обнаруживая этимъ превращеніемъ свое родство съ ней по происхожденію. Превращеніе окиси мезитила даетъ возможность осуществить новые интересные синтезы: съ выдѣляющимся водородомъ она производитъ густую жидкость, названную (по запаху) *мезитовой камфарой*:

$$2C_6H_{10}O + 2H_2 = C_{12}H_{22}O + H_2O \; ,$$

а эта послѣдняя, съ хлористымъ цинкомъ, даетъ углеводородъ $C_{12}H_{20}$ (Baeyer) гомологичный, по эмпирической формулѣ, съ камфенами.

Не будучи способны присоединять кислородъ, частицы кетоновъ распадаются, при дѣйствіи окисляющихъ веществъ, и даютъ одноатомныя кислоты. Судя по наблюденіямъ, до сихъ поръ сдѣланнымъ, распаденіе это идетъ правильно: результатомъ его являются двѣ группы: одна, заключающая весь углеродъ одного изъ алкогольныхъ радикаловъ,—другая, содержащая углеродъ другаго алкогольнаго радикала и группу СО.—Ацетонъ даетъ, такимъ образомъ, муравейную и уксусную кислоты, а мэфило-амильный кетонъ—уксусную и валеріановую кислоты (Поповъ). Будетъ ли этотъ послѣдній

случай выраженіемъ общаго закона,—всегда-ли группа CO, когда алкогольные радикалы въ кетонѣ различны, остается, при окисленіи, соединенною съ болѣе простымъ изъ нихъ—вопросъ еще нерѣшенный.

Многоатомные альдегиды и кетоны.

222. Изъ сказаннаго выше о химическомъ строеніи альдегидовъ и кетоновъ видно, что для первыхъ характеристично присутствіе въ частицѣ, кромѣ углеводороднаго радикала, одноатомной группы CHO, непосредственно съ нимъ соединенной, а для вторыхъ—двуатомной группы CO.—Въ частицѣ альдегидовъ и кетоновъ, соотвѣтствующихъ одноатомнымъ алкоголямъ и кислотамъ, группы эти находятся по одному разу, но понятно, что съ чисто-теоретической точки зрѣнія мыслимы альдегиды и кетоны заключающіе ихъ болѣе одного раза и соотвѣтствующіе многоатомнымъ алкоголямъ и многоосновнымъ кислотамъ. Такими альдегидами были бы напр. соединенія:

$$\left\{\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right., \; R''(CHO)_2, \; R'''(CHO)_3, \; R^{IV}(CHO)_4 \text{ и т. д.};$$

а многоатомные кетоны отвѣчали бы формулами еще болѣе разнообразнымъ. Въ самомъ дѣлѣ, для послѣднихъ, мыслимъ случай скопленія группъ CO чрезъ непосредственное соединеніе ихъ между собою, (*) результатомъ котораго была бы, во всѣхъ случаяхъ, группа двуатомная и, слѣдовательно, способная присоединить еще два одноатомныхъ радикала. Такимъ образомъ является *теоретическая* возможность ряда кетоновъ—

$$\left\{\begin{matrix}COR'\\COR'\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}COR'\\CO\\COR'\end{matrix}\right. \text{ и т. д., а вообще—} \left\{\begin{matrix}R'\\(CO)n\\R'\end{matrix}\right.$$

(*) Что такое соединеніе—до извѣстныхъ границъ, по крайней мѣрѣ, и при извѣстныхъ условіяхъ—возможно, доказывается присутствіемъ въ щавелевой кислотѣ радикала $\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.$.

Далѣе мыслимо, что большее или меньшее число группъ CO, соединенныхъ съ одноатомнымъ углеводороднымъ радикаломъ, связываются въ частицу однимъ радикаломъ многоатомнымъ. Такой рядъ кетоновъ былъ бы повтореніемъ выше приведеннаго ряда альдегидовъ, съ тою разницею только, что вмѣсто группъ CHO въ нихъ заключались бы группы COR'. Наконецъ, мыслимы еще такія частицы, въ которыхъ разное количество группъ CO было бы связано не однимъ, а нѣсколькими многоатомными углеводородными радикалами, и такія, гдѣ эти группы соединены частію непосредственно, частію—посредствомъ радикаловъ. Напр:

$$\begin{cases} COR' \\ R'' \\ COR' \end{cases} \text{ или } \begin{cases} COR' \\ CO \\ R'' \\ COR' \end{cases} \text{ или } \begin{cases} COR' \\ CO \\ R'''(COR') \\ COR' \end{cases} \text{ и проч. и проч.}$$

Словомъ здѣсь, какъ и въ другихъ классахъ веществъ, представляется теоретическая возможность образованія массы частицъ весьма разнообразныхъ по сложности и составу, но обладающихъ всегда извѣстными общими чертами. Къ сожалѣнію, факты остаются еще далеко позади теоріи: изъ числа многоатомныхъ альдегидовъ изслѣдовано до нѣкоторой степени одно только тѣло *гліоксалъ* $C_2H_2O_2$ (Debus), вѣроятно представляющее частицу $\begin{cases} CHO \\ CHO \end{cases}$ см. выше) и стоящее между гликоломъ и щавелевой кислотой, подобно тому, какъ уксусный альдегидъ стоитъ между эфильнымъ алкоголемъ и кислотой уксусной ср. § 131)

гликолъ. гліоксалъ. щавелевая кислота.

$$C_2H_6O_2 - 2H_2 = C_2H_2O_2 \; ; \; C_2H_2O_2 + 2O = C_2H_2O_4.$$

Гліоксалъ полученъ медленнымъ окисленіемъ виннаго спирта азотной кислотой, но, кажется, онъ образуется также и при окисленіи гликола (Debus). Онъ представляетъ аморфное, твердое, бѣлое, расплывающееся тѣло; при слабомъ окисленіи даетъ гліоксиловую кислоту

(см. § 245) $C_2H_2O_2+O=C_2H_2O_3$, при болѣе сильномъ— щавелевую $C_2H_2O_4$; при дѣйствіи щелочей легко переходитъ въ кислоту гликоловую:

$$C_2H_2O_2+KHO=C_2H_3KO_3.$$

Кромѣ присоединенія кислорода, альдегидная натура гліоксала выражается еще въ способности соединяться съ кислыми сѣрнистокислыми солями щелочныхъ металловъ, возстановлять серебро и вступать въ двойное разложеніе съ амміакомъ, элиминируя весь кислородъ въ видѣ воды и производя щелочи (*гликозинъ* и *гліоксалинъ*).

Многоатомные кетоны остаются тоже почти неизвѣстными. При сухой перегонкѣ солей нѣкоторыхъ двуатомныхъ кислотъ получаемы были, правда, тѣла представляющія, по видимому, кетоны (изъ янтарной кислоты—*сукцинонъ*, изъ пробковой—*суберонъ*), но онѣ остаются еще совершенно неизученными. Съ вѣроятностью можно ожидать образованія кетоновъ при дѣйствіи галоидангидридовъ многоосновныхъ кислотъ на цинковыя соединенія алкогольныхъ радикаловъ, напр.

хлористый сукцинилъ.

$$\begin{cases}COCl\\C_2H_4\\COCl\end{cases}+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\}Zn=\begin{cases}CO(CH_3)\\C_2H_4\\CO(CH_3)\end{cases}+ZnCl_2 ,$$

но и въ этомъ направленіи недостаетъ еще опытовъ.— Къ кетонамъ, содержащимъ группу CO болѣе одного раза, относятся вѣроятно такъ-называемые радикалы одноатомныхъ кислотъ. Изъ нихъ извѣстны *бутирилъ* $C_8H_{14}O_2$ (Freund), *бензоилъ* $C_{14}H_{10}O_2$ (Brigel) и *куминилъ* $C_{20}H_{22}O_2$ (Chiozza) (правильнѣе—*дибутирилъ*, *дибензоилъ*, *дикуминилъ*), изъ которыхъ два первые приготовлены дѣйствіемъ амальгамы натрія на хлорангидриды кислотъ, напр.

$$2(C_4H_7OCl)+Na_2=C_8H_{14}O_2+2NaCl ,$$

а послѣдній—двойнымъ разложеніемъ хлорангидрида съ металлическимъ каліинымъ производнымъ альдегида,

т. е. тѣломъ, представляющимъ альдегидъ, въ которомъ пай водорода замѣщенъ каліемъ:

$$C_{10}H_{11}OCl + C_{10}H_{11}KO = C_{20}H_{22}O_2 + KCl.$$

Такъ какъ радикалъ кислотъ имѣютъ вообще строеніе $\left\{\begin{matrix} R' \\ CO \end{matrix}\right.$, то понятно, что строеніе вещества, произшедшаго соединеніемъ двухъ такихъ радикаловъ между собою, вѣроятно, соотвѣтствуетъ формулѣ $\left\{\begin{matrix} CO(R') \\ CO(R') \end{matrix}\right.$. —Что касается до превращеній этихъ веществъ, то извѣстно, что всѣ онѣ, при дѣйствіи щелочей, даютъ кислоту, которой радикалъ подвергся удвоенію. Въ то же время, изъ бензоила получается бензойный альдегидъ (собственно—продуктъ превращенія этаго альдегида щелочью—бензойной алкоголь), а изъ дикуминила—куминовый альдегидъ. Изъ дибутирила, при дѣйствіи щелочи, происходитъ, вмѣстѣ съ бутириновой кислотой, какая-то особая жидкость—вѣроятно тоже продуктъ превращенія альдегида.—Относительно аналогіи съ кетонами по свойствамъ, описываемыя тѣла не изслѣдованы; замѣчено только, что дибутирилъ не соединяется прямо съ двусѣрнистыми щелочными солями.—

223. Тіо-производныя альдегидовъ вообще извѣстны очень мало, а тіо-производныя кетоновъ вовсе неизслѣдованы. Даже тѣ вещества, которыя, судя по происхожденію и эмпирическому составу, могутъ быть причислены къ первымъ, едва-ли представляютъ въ дѣйствительности альдегиды вымѣнявшіе на сѣру свой кислородъ; по крайней мѣрѣ, при окисленіи, онѣ не переходятъ прямо въ тіокислоты, какъ это слѣдовало бы ожидать. Къ числу этихъ веществъ принадлежитъ *сульфальдегидъ* или *сѣрнистый эфилиденъ* C_2H_4S—изомеръ сѣрнистаго эфилена, получаемый дѣйствіемъ сѣроводорода на альдегидъ (ср. § 219)—и два изомерныя или, Тіо-производныя альдегидовъ и кетоновъ.

быть можетъ, полимерныя между собою тѣла, происходящія изъ масла горькихъ миндалей и отвѣчающія простѣйшей формулѣ C_7H_6S. Величина ихъ частицы неизвѣстна. Одно изъ нихъ, несущее имя *сульфобензола*, получается двойнымъ разложеніемъ хлоробензола $C_7H_6Cl_2$ (происходящаго изъ бензойнаго альдегида при дѣйствіи PCl_5) съ сульфгидратомъ калія; другое—такъ называемый *водородистый сульфобензоилъ* или *тіобензойный альдегидъ*—образуется изъ бензойнаго альдегида подъ вліяніемъ сѣрнистаго аммонія.—Всѣ эти соединенія представляютъ твердыя, бѣлыя вещества. Изъ нихъ, сѣрнистый эфилиденъ летучъ, остальные два разлагаются при нагрѣваніи (ср. § 118).—

Галоидныя производныя альдегидовъ и кетоновъ вообще.

224. По химическому строенію альдегидовъ, уже прямо можно заключить, что случаи замѣщенія въ нихъ водорода галоидомъ распадаются на двѣ рѣзко различныя категоріи: замѣщенію можетъ подвергнуться или водородъ углеводородной группы, или водородъ группы CHO.—Въ первомъ случаѣ вещества должны сохранять альдегидный характеръ, и могутъ нести названіе собственно *охлоренныхъ*, *обромленныхъ* альдегидовъ; во второмъ—образуются *галоидангидриды кислотъ*—тѣла, представляющія галоидныя соединенія кислотныхъ радикаловъ (группъ, составляющихъ, въ соединеніи съ воднымъ остаткомъ, кислоты) въ томъ же смыслѣ, въ какомъ сами альдегиды представляютъ водородистыя соединенія этихъ радикаловъ. Такъ напр., при замѣщеніи въ уксусномъ альдегидѣ пая водорода хлоромъ, мыслимо образованіе двухъ тѣлъ:

одноохлоренный альдегидъ.	уксусный хлорангидридъ.
$\begin{cases} CH_2Cl \\ CHO \end{cases}$	$\begin{cases} CH_3 \\ COCl \end{cases}$

Отношенія послѣдняго къ уксусной кислотѣ и альдегиду, если обозначить чрезъ R группу $\left[\begin{cases} CH_3 \\ CO \end{cases}\right]'$ (радикалъ *ацетилъ*), будутъ:

гидратъ ацетила (уксусная кислота).	хлористый ацетилъ (хлорангидридъ уксусный).	водородистый ацетилъ (альдегидъ уксусный).
$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O$	RCl	RH

Само собою разумѣется, что кислотный галоид-ангидридъ, соотвѣтствующій каждому видоизмѣненію альдегида одноатомнаго (содержащаго однажды группу CHO)— напр. альдегиду бутириновому или альдегиду изобутириновому и т. п.—всегда долженъ быть одинаковъ, между тѣмъ какъ для охлоренныхъ альдегидовъ мыслимы случаи изомеріи, какъ скоро паи водорода въ углеводородной группѣ альдегида не всѣ одинаковы по своему химическому значенію. Такъ напр., возможно существованіе двухъ изомерныхъ видоизмѣненій одноохлореннаго пропіоноваго альдегида:

$$\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2\\CHO\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}CH_3\\CHCl\\CHO\end{matrix}\right.$$

Производныя, представляющія одноатомный альдегидъ, въ которомъ замѣщено галоидомъ болѣе одного пая водорода, могутъ являться, въ свою очередь, или альдегидомъ болѣе или менѣе охлореннымъ, или хлорангидридомъ охлоренной кислоты. Напр:

трехохлоренный альдегидъ.	хлорангидридъ двухлороуксусной кислоты.
$\left\{\begin{matrix}CCl_3\\CHO\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CHCl_2\\COCl\end{matrix}\right.$

Изомерія подобныхъ веществъ, какъ той, такъ и другой категоріи, разумѣется мыслима, какъ скоро возможно различіе въ распредѣленіи паевъ галоида, замѣщающихъ водородъ углеводородной группы. Если же замѣщающіе галоиды различны, то является возможность и такихъ изомеровъ, въ которыхъ замѣщены одни и тѣ же паи водорода, но на томъ мѣстѣ, гдѣ, въ одномъ случаѣ, стоитъ хлоръ, въ другомъ—помѣщается бромъ.

Въ самомъ дѣлѣ, для галоидангидрида $C_2H_2Cl_2O$ возможенъ только одинъ случай химическаго строенія

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ COCl \end{cases},$$

а для соотвѣтствующаго ему галоидангидрида C_2H_2ClBrO существуютъ два видоизмѣненія:

бромистый одноохлоренный ацетилъ (бромангидридъ одно-хлороуксусной кислоты).	хлористый однообромленный ацетилъ (хлорангидридъ одно-бромоуксусной кислоты).
$\begin{cases} CH_2Cl \\ COBr \end{cases}$	$\begin{cases} CH_2Br \\ COCl \end{cases}$

Разумѣется, что высказанныя здѣсь соображенія прилагаются и ко всякимъ другимъ замѣщеніямъ водорода въ альдегидахъ.

Что касается кетоновъ, то весь водородъ находится въ нихъ въ видѣ углеводородныхъ группъ, и замѣщенія поведутъ здѣсь, очевидно, къ образованію не двухъ, какъ у альдегидовъ, а одной категоріи веществъ, могущихъ представлять случаи изомеріи, легко предвидимые и нетребующіе подробныхъ объясненій.

225. Веществъ, представляющихъ собственно замѣщенные альдегиды, и, слѣдовательно, сохраняющихъ группу CHO, извѣстно весьма мало. Изъ болѣе простыхъ соединеній сюда относится, по видимому, *хлоралъ* или *трехохлоренный альдегидъ* $\begin{cases} CCl_3 \\ CHO \end{cases}$ и, вѣроятно, аналогичный съ нимъ *бромалъ* $CHBr_3O$.—Хлоралъ, впрочемъ, не полученъ еще прямо замѣщеніемъ водорода въ альдегидѣ, а приготовленъ продолжительнымъ дѣйствіемъ хлора на безводный эфильный алкоголь (Liebig). Онъ происходитъ также дѣйствіемъ соляной кислоты съ перекисью марганца на крахмалъ (Städeler). Хлоралъ представляетъ безцвѣтную тяжелую маслообразную жидкость, кипящую около 99° и обладающую ѣдкимъ запахомъ. Альдегидный его характеръ выражается въ способности соединяться съ двусѣрнистокислыми солями

щелочныхъ металловъ и съ аммiакомъ и въ превращенiи его, подъ влiянiемъ окисленiя, въ трехлороуксусную кислоту

$$\left\{\begin{matrix} CCl_3 \\ CHO \end{matrix}\right. + O = \left\{\begin{matrix} CCl_3 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

При дѣйствiи крѣпкой сѣрной кислоты, а иногда и самъ собою, хлоралъ переходитъ въ твердое, бѣлое— вѣроятно, полимерное—видоизмѣненiе, способное при нагрѣванiи опять превращаться въ хлоралъ.—Съ водою, хлоралъ даетъ кристаллическое соединенiе $C_2Cl_3HO + H_2O$, а со щелочами разлагается на хлороформъ и муравейную кислоту:

$$C_2Cl_3HO + KHO = CHCl_3 + CHKO_2$$

Другой представитель замѣщенныхъ альдегидовъ будетъ *нитробензойный альдегидъ* $C_7H_5(NO_2)O$—кристаллическое тѣло, получаемое дѣйствiемъ крѣпкой азотной кислоты, или, лучше, смѣси азотной и сѣрной кислотъ на бензойный альдегидъ.—При окисленiи, тѣло это переходитъ въ нитробензойную кислоту; особенно же легко превращается оно въ нее дѣйствiемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали (Bertagnini), при чемъ, вѣроятно, образуется (Kolbe) и нитробензойный алкоголь.

Замѣщенные продукты ацетона, содержащiе болѣе или менѣе галоида, могутъ быть получаемы прямымъ дѣйствiемъ галоида на ацетонъ. Изъ нихъ, богатые галоидомъ—кристалличны, и нѣкоторые имѣютъ способность соединяться съ водою.

226. Характеристичная черта въ химическомъ строенiи кислотныхъ галоидангидридовъ будетъ, какъ видно изъ сказаннаго выше (§ 224), содержанiе группы COCl, COBr или COJ. Въ галоидангидридахъ одноосновныхъ кислотъ группа эта заключается одинъ—, а въ галоидангидридахъ кислотъ двуосновныхъ—два раза и т. д. Существованiе галоидангидридовъ многоосновныхъ кислотъ особенно интересно потому, что они являются замѣщенными представителями альдегидовъ еще не открытыхъ.—Изомерiя кислотныхъ галоидан- Галоидангидриды кислотъ.

28

гидридовъ очевидно можетъ условливаться изомеріею тѣхъ группъ, которыя соединены съ COCl, COBr или COJ.—

Галоидангидриды одноосновныхъ кислотъ могутъ образоваться, какъ уже было упоминаемо, или замѣщающимъ дѣйствіемъ галоида (хлора или брома) на альдегиды (§ 215), или синтетической реакціей—дѣйствіемъ $COCl_2$ на углеводороды или ихъ цинковыя производныя (ср. §§ 166 и 175); обыкновенно же всѣ галоидангидриды, какъ одноосновныхъ, такъ и многоосновныхъ кислотъ, приготовляются дѣйствіемъ галоидныхъ соединеній фосфора на кислоты, ихъ соли, или ихъ ангидриды. Вообще для кислоты $\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O$, хлорангидридъ можетъ быть, напр., полученъ одной изъ слѣдующихъ реакцій:

$$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O+PCl_5=RCl+POCl_3+HCl$$

или

$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O+PCl_5=2RCl+POCl_3$$

или

фосфорнокислая соль.

$$3\left(\left.\begin{matrix}R\\M\end{matrix}\right\}O\right)+POCl_3=3RCl+\left.\begin{matrix}PO\\M_3\end{matrix}\right\}O_3$$

или

фосфористокислая соль

$$3\left(\left.\begin{matrix}R\\M\end{matrix}\right\}O\right)+PCl_3=3RCl+\left.\begin{matrix}P\\M_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Наконецъ, кислотный хлорангидридъ можетъ произойти еще дѣйствіемъ галоида или галоидоводорода на ангидридъ кислоты. Такимъ образомъ получается хлорацетилъ въ слѣдующихъ реакціяхъ (Gal):

уксусный ангидридъ. — однохлороуксусная кислота.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O+Cl_2=C_2H_3OCl+C_2H_3ClO_2$$

или

уксусная кислота.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O+HCl=C_2H_3OCl+C_2H_4O_2\,.$$

Галоидангидриды представляютъ обыкновенно жидкости, одаренныя ѣдкимъ запахомъ и значительною плотностью. Болѣе простые изъ нихъ летучи безъ разложенія (хлористый ацетилъ кипитъ при $+56^0$). Съ водою даютъ они кислоту и, вообще, легко вступаютъ въ двойныя разложенія, при чемъ кислотный радикалъ, соединенный съ галоидомъ, вводится въ новыя частицы; напр.

$$C_2H_3OCl + H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O + HCl$$

уксусный ангидридъ.

$$C_2H_3OCl + \left.\begin{matrix} C_2H_5O \\ Na \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + NaCl$$

уксусный эфиръ.

$$C_2H_3OCl + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + HCl$$

ацетамидъ.

$$C_2H_3OCl + NH_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + HCl$$

Реакція ихъ съ цинкъ-радикалами алкоголей ведетъ къ образованію или кетоновъ, или третичныхъ алкоголей (ср. §§ 132 и 215).—

Галоидныя производныя кислотныхъ галоидангидридовъ, или, что все равно, галоидангидриды кислотъ охлоренныхъ, обромленныхъ и проч., могутъ получаться прямымъ замѣщающимъ дѣйствіемъ галоида на галоидангидридъ и, также, дѣйствіемъ галоидныхъ соединеній фосфора на охлоренную, обромленную кислоту (или ея соль), или, наконецъ, дѣйствіемъ тѣхъ же соединеній фосфора на кислоты, у которыхъ основность меньше, чѣмъ атомность. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, замѣщенію галоидомъ подвергаются всѣ водяные остатки, и происшедшее соединеніе можетъ разсматриваться, съ одной стороны, какъ полный галоидангидридъ взятой кислоты, съ другой—какъ галоидангидридъ галоиднаго производнаго кислоты съ меньшей атомностью. Напр. дѣйствіемъ PCl_5 на молочнокислую соль происходитъ *хлористый лактилъ* или *охлоренный хлористый пропіонилъ*,

котораго отношенія видны изъ слѣдующихъ формулъ:

молочная кислота.		хлоропропіоновая кислота.		хлористый лактилъ или хлорангидридъ одной изъ хлоропропіоновыхъ кислотъ.
$\left.\begin{array}{r} H \\ \left\{\begin{array}{l} C_2H_4 \\ C\,O \end{array}\right. \\ H \end{array}\right.$ $\begin{array}{l} \}O \\ \}O \end{array}$	,	$\left\{\begin{array}{l} C_2H_4Cl \\ CO \end{array}\right.$ $\left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\}O$	,	$\left\{\begin{array}{l} C_2H_4Cl \\ COCl \end{array}\right.$

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, при малой энергіи дѣйствія, замѣщенію галоидомъ подъ вліяніемъ PCl_5, можетъ подвергнуться одинъ только основный водяной остатокъ (ср. § 182).

Единственный, извѣстный нынѣ, сполна охлоренный хлорангидридъ — *хлористый трихлорацетилъ* $\left\{\begin{array}{l} CCl_3 \\ COCl \end{array}\right.$ — полученъ распаденіемъ нѣкоторыхъ охлоренныхъ производныхъ при нагрѣваніи (см. §§ 213 и 237). Его не приготовляли еще прямо ни изъ трихлороуксусной кислоты, ни охлореніемъ альдегида или хлористаго ацетила но, по всей вѣроятности, онъ можетъ быть образованъ и этими реакціями. Вещество это представляетъ жидкость, кипящую при 118°—температурѣ одинаковой съ точкою кипѣнія уксусной кислоты—и, съ водою, дающую трихлороуксусную кислоту.

Особый случай охлореннаго хлорангидрида представляетъ *хлорокись углерода* или *фосгеновый* газъ $COCl_2$, получаемый прямымъ соединеніемъ хлора и окиси углерода при содѣйствіи свѣта или возвышенной температуры (Schiel). Вещество это представляетъ, съ одной стороны, хлорангидридъ угольной кислоты (ипотетическаго гидрата), съ другой—хлорангидридъ хлоромуравейной кислоты, которая, по видимому, не существуетъ самостоятельно. Замѣчательно, что для фосгена извѣстно соотвѣтствующее жидкое, сильно-пахучее тіопроизводное $CSCl_2$, получаемое (Kolbe) слѣдующей реакціей:

$$CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PSCl_3 \ .$$

Изомерныя галоидныя производныя галоидангидридовъ, заключающія два разныхъ галоида въ составѣ

(см. § 224), интересны по ясности и правильности, съ которою выражается, въ ихъ обмѣнныхъ разложеніяхъ, различное распредѣленіе галоидовъ. Примѣромъ могутъ служить слѣдующія реакціи:

обромленный хлорацетилъ. бромоуксусная кислота.

$$\left\{\begin{matrix} CH_2Br \\ COCl \end{matrix}\right. + H_2O = \left\{\begin{matrix} CH_2Br \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. + HCl$$

охлоренный бромацетилъ. хлороуксусная кислота.

$$\left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ COBr \end{matrix}\right. + H_2O = \left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. + HBr.$$

Нитрованныя производныя, соотвѣтствующія галоидангидридамъ кислотъ—тѣла, гдѣ группа NO_2 должна быть соединена азотнымъ сродствомъ съ группой CO кислотнаго радикала—остаются еще неизвѣстными.

Группа 9. АНГИДРИДЫ КИСЛОТЪ ИЛИ ОКИСЛЫ ОКСИ-УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

227. Вещества эти, представляющія въ отношеніи къ кислотамъ тоже, что эфиры въ отношеніи къ одноатомнымъ алкоголямъ, получаются преимущественно двойнымъ разложеніемъ кислотныхъ галоидангидридовъ съ солями (Gerhardt); напр.

Ангидриды одноатомныхъ кислотъ простые и смѣшанные.

хлорацетилъ. уксусно-кислый калій. уксусный ангидридъ.

$$C_2H_3OCl + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + KCl$$

Такъ какъ хлорокись фосфора и трехлористый фосфоръ даютъ, съ солями кислотъ, хлорангидриды, то ангидриды кислотъ очевидно могутъ приготовляться прямо дѣйствіемъ этихъ фосфорныхъ соединеній на избытокъ соли.

Ангидриды одноатомныхъ кислотъ образуются также при дѣйствіи хлорангидридовъ на безводный баритъ (Gal); напр:

$$2C_2H_3OCl + Ba''O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} O + Ba''Cl_2.$$

Если дѣйствуютъ хлорангидридъ и соль, принадлежащіе различнымъ кислотамъ, то произойдетъ смѣшанный ангидридъ:

$$RCl + \left.\begin{matrix}r\\K\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}R\\r\end{matrix}\right\} O + KCl$$

Ангидриды одноатомныхъ кислотъ представляютъ, при обыкновенной температурѣ, или тяжелыя жидкости (низшіе предѣльные гомологи и смѣшанные ангидриды низшихъ предѣльныхъ кислотъ съ ароматическими) или твердыя кристаллическія вещества (высшіе предѣльные гомологи и ароматическіе ангидриды). Какъ тѣ, такъ и другіе малорастворимы или не растворимы въ водѣ, но превращаются съ нею, мало по малу, въ кислоты. Нагрѣваніе способствуетъ такому превращенію; также способствуетъ ему и присутствіе щелочи, при чемъ, разумѣется, происходитъ соль. Вообще—

$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}O\right\} + H_2O = 2\left(\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\} O\right)$$

а смѣшанный ангидридъ даетъ двѣ кислоты:

$$\left.\begin{matrix}R\\r\end{matrix}\right\} O + H_2O = \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}r\\H\end{matrix}\right\} O$$

Сухой хлороводородъ также можетъ дѣйствовать на ангидридъ кислоты: для бензойнаго ангидрида замѣчена, напр., слѣдующая реакція (Mosling):

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\} O + HCl = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\} O + C_7H_5OCl.$$

Замѣчательно, что тѣ изъ ангидридовъ, которые летучи безъ разложенія, кипятъ при температурѣ, лежащей выше точки кипѣнія соотвѣтствующей кислоты; уксусный ангидридъ—при 138° (уксусная кислота при 118°), бензойный ангидридъ—около 310° (бензойная кислота при 250°). Между тѣмъ, одноатомные алкоголи кипятъ сами при температурѣ болѣе высокой, чѣмъ ихъ эфиры. Смѣшанные предѣльно-ароматическіе ангидриды вообще нелетучи безъ разложенія, и распадаются при перегонкѣ на ангидридъ предѣльной кислоты и ангидридъ ароматической кислоты. Напр:

уксусно-бензойный ангидридъ. — бензойный ангидридъ.

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O\Big) = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_5H_7O\\C_5H_7O\end{matrix}\right\}O$$

Простѣйшій одноатомный кислотный ангидридъ—муравейный—неизвѣстенъ, и едва-ли существуетъ. Онъ былъ бы метамеренъ съ гліоксиловой кислотой (см. §§ 181 и 245).

228. Сюда принадлежатъ, быть можетъ, нѣкоторыя изъ веществъ, принимаемыхъ за нитропроизводныя кислотъ, какъ напр. нитропропіоновая и нитровалеріановая кислоты и проч. (ср. § 204). Ихъ химическое строеніе было бы въ такомъ случаѣ— Смѣшанные неорганическо-органическіе ангидриды.

$$\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CO\\(NO_2)\end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left\{\begin{matrix}C_4H_9\\CO\\(NO_2)\end{matrix}\right\}O,$$

между тѣмъ какъ, считая ихъ за нитропроизводныя, подразумѣвается строеніе:

$$\left\{\begin{matrix}C_2H_4(NO_2)\\CO\\H\end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left\{\begin{matrix}C_4H_8(NO_2)\\CO\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Съ чисто-теоретической точки зрѣнія, существованіе какъ тѣхъ, такъ и другихъ метамеровъ представляется возможнымъ.—

Сюда же принадлежитъ вещество, представляющее смѣшанный ангидридъ уксусной кислоты и кислоты хлорноватистой $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$.

Вещество это, метамерное съ монохлороуксусной кислотой, можетъ быть разсматриваемо или какъ аналогъ солей, заключающій хлоръ вмѣсто металла, т. е. какъ продуктъ замѣщенія воднаго водорода уксусной кислоты хлоромъ, или какъ хлорноватистая кислота, въ которой водный водородъ замѣщенъ ацетиломъ. Этому послѣднему взгляду соотвѣтствуетъ напр. реакція этаго вещества съ эфиленомъ, при чемъ, прямымъ соединеніемъ, происходитъ (Schützenberger и Lippmann) *гликолхлорацетинъ* $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ (ср. § 160). Хлорноватисто-уксусный ангидридъ получается (Schützenberger) взаимнодѣйствіемъ хлорноватистаго и уксуснаго ангидридовъ, при низкой температурѣ, и представляетъ жидкость, разлагающуюся, при обыкновенной температурѣ, мало по малу, а при нагрѣваніи—со взрывомъ. Съ водою онъ даетъ уксусную и хлорноватистую кислоты.—Если вѣрны наблюденія Schützenberger'а, то всего интереснѣе, что для іода существуетъ подобное соединеніе, въ которомъ пай этаго галоида, какъ и въ трехлористомъ іодѣ (ср. § 49), является трехатомнымъ и соединяетъ три остатка $[(C_2H_3O)O]'$ въ одну частицу:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_3\\J'''\end{matrix}\right\}O_3 = C_6H_9O_6J$$

Тѣло это образуется (по Schützenberger'у) при пропусканіи хлорноватистаго ангидрида въ смѣсь іода съ уксуснымъ ангидридомъ, и представляетъ кристаллы, расплывающіеся на воздухѣ и взрывающіеся при нагрѣваніи.

Ангидриды многоатомныхъ кислотъ.

229. Между тѣмъ какъ частица ангидридовъ одноатомныхъ кислотъ происходитъ не иначе, какъ изъ двухъ частицъ кислоты,—ангидриды кислотъ двуатомныхъ (и, вообще, четноатомныхъ) могутъ образоваться прямымъ

выдѣленіемъ воды изъ одной частицы кислоты, такъ какъ она содержитъ четное число паевъ воднаго водорода, нужное для образованія частицы воды.—Происходящіе такимъ образомъ ангидриды представляютъ, безъ сомнѣнія, вообще соединеніе радикала кислоты съ кислородомъ, т. е. содержатъ ту самую углеводородную группу, какая была въ кислотѣ, и столько же группъ CO, сколько въ ней было. Для выдѣленія воды, достаточно здѣсь, обыкновенно, просто одного нагрѣванія. Такимъ образомъ происходятъ какъ ангидриды двуатомныхъ одноосновныхъ кислотъ (содержащіе 2 пая кислорода), такъ и ангидриды двуатомныхъ двуосновныхъ кислотъ (содержащіе 3 пая кислорода). Примѣрами могутъ служить: образованіе *лактида* $C_3H_4O_2$(=вѣроятно $\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\CO\end{matrix}\right\}O$) изъ молочной кислоты (см. § 179), *салицилида* изъ салициловой кислоты, *янтарнаго ангидрида* $\left(C_4H_4O_3 = \text{вѣроятно} \left\{\begin{matrix}CO\\C_2H_4\\CO\end{matrix}\right\}O\right)$*) изъ янтарной кислоты, *малеиноваго ангидрида* изъ кислотъ малеиновой и фумаровой (см. § 187), *камфарнаго* и *фталеваго ангидридовъ* изъ камфарной и фталевой кислотъ и проч. Сюда же можетъ отнестись образованіе угольнаго ангидрида (углекислоты) CO_2, который, вмѣстѣ съ водою, является вездѣ, гдѣ можно было бы ожидать выдѣленія угольной кислоты $\left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Встрѣчаются, впрочемъ, для двуосновныхъ кислотъ, и исключенія: щавелевая кислота, теряя воду, не даетъ ангидрида, а разлагается; изъ гликоловой же кислоты еще не удалось получить ангидридъ (*гликолидъ*, изомерный съ гліоксаломъ и, вѣроятно, имѣющій химическое строеніе $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\}O$) прямымъ путемъ, но онъ образуется

---

*) Теоретическая возможность существованія двухъ изомерныхъ лактидовъ, соотвѣтствующихъ двумъ изомернымъ молочнымъ кислотамъ—, двухъ янтарныхъ ангидридовъ и проч.—едва-ли требуетъ поясненія.

при нагрѣванiи тартроновой кислоты (Dessaignes) или однохлороуксуснокислаго калія (Kekulé).—

Всѣ упомянутые многоатомные ангидриды суть твердыя тѣла, и обладаютъ способностью, соединяясь съ водою, переходить въ соотвѣтствующія кислоты.

Перекиси кислотныхъ радикаловъ.

230. Особый и весьма интересный разрядъ углеродистыхъ соединеній представляютъ такъ-называемыя перекиси кислотныхъ радикаловъ, въ которыхъ эти радикалы являются соединенными съ числомъ паевъ кислорода вдвое бо́льшимъ, чѣмъ въ ангидридахъ. Неорганическими аналогами этихъ перекисей будутъ перекись водорода и двусѣрнистый водородъ, а изъ числа углеродистыхъ соединеній, онѣ соотвѣтствуютъ двусѣрнистымъ эфирамъ (см. § 213). Какъ тамъ, паи сѣры—, такъ здѣсь, паи кислорода, по всей вѣроятности, связаны взаимно, составляя двуатомную группу (OO)''. Перекиси одноатомныхъ кислотныхъ радикаловъ получаются (Brodie) осторожнымъ дѣйствіемъ ангидридовъ и хлорангидридовъ на гидратную перекись барія.—Въ однихъ случаяхъ (у предѣльныхъ кислотъ) реакція идетъ лучше съ ангидридами, въ другихъ (у ароматическихъ кислотъ) съ хлорангидридами:

перекись ацетила. — уксуснокислый барій.

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\Big)+Ba''O_2=\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O_2+\begin{matrix}2C_2H_3O\\Ba''\end{matrix}\Big\}O_2\ .$$

перекись бензоила.

$$2C_7H_5OCl+Ba''O_2=\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\Big\}O_2+Ba''Cl_2\ .$$

Предѣльныя перекиси представляютъ жидкости, а ароматическія—твердыя кристаллическія вещества. Всѣ онѣ обнаруживаютъ сильно-окисляющее дѣйствіе, подобно перекиси водорода, и разлагаются быстро при нагрѣванiи; нѣкоторыя (уксусная)—даже съ сильнымъ взрывомъ. Ароматическія перекиси вообще постояннѣе предѣльныхъ. Перекись бензоила даетъ, съ перекисью барія и щелочами, слѣдующія (имѣющія вѣроятно мѣсто

и для другихъ перекисей) реакціи, изъ которыхъ первая особенно интересна:

$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O_2+Ba''O_2=\left.\begin{matrix}2R\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2+O_2$$

$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O_2+2KHO=2\left(\left.\begin{matrix}R\\K\end{matrix}\right\}O\right)+H_2O+O$$

Для двуатомныхъ кислотъ (янтарной, молочной, камфарной) перекиси тоже существуютъ, но ближе было наблюдаемо (Brodie) только особое производное камфарной перекиси, болѣе постоянной, чѣмъ другія. Реакція, дающая начало этому производному, представляетъ прямое соединеніе: камфарный ангидридъ образуетъ съ перекисью барія вещество, являющееся камфарнокислымъ баріемъ, въ которомъ радикалъ камфорилъ окисленъ выше:

$$C_{10}H_{14}O_3+Ba''O_2=\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}O_3\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2=\text{вѣроятно}\left.\begin{matrix}\left[\left\{\begin{matrix}CO''\\C_8H_{14}\\C(O_2)''\end{matrix}\right.\right]\\Ba''\end{matrix}\right\}O_2$$

231. Изъ числа кислотныхъ тіо-ангидридовъ извѣстно весьма мало представителей. Сюда относится *тіоангидридъ уксусный* $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S$ (Kekulé), получаемый дѣйствіемъ сѣрнистаго фосфора на уксусный ангидридъ и представляющій маслообразную жидкость. Сюда же, вѣроятно, принадлежитъ *сульфобензоилъ* Liebig'а и Wöhler'а— кристаллическое тѣло, полученное реакціей хлористаго бензоила съ сѣрнистымъ свинцомъ и представляющее, конечно, *тіоангидридъ бензойный* $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}S$. Первый изъ нихъ, съ водою, даетъ уксусную и тіо-уксусную кислоты:

Тіо-производныя и замѣщенныя производныя кислотныхъ ангидридовъ.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S+H_2O=\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S.$$

Тіо-производное, соотвѣтствующее, съ одной стороны, перекисямъ, съ другой— двусѣрнистымъ тіо-эфирамъ— *двусърнистый ацетилъ* $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S_2$—происходитъ (Kekulé и Linnemann) дѣйствіемъ іода на соли тіо-уксусной кислоты (ср. § 213):

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\M\end{matrix}\right\}S\right)+J_2=\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}(S_2)''+2MJ.$$

Двусѣрнистый ацетилъ представляетъ кристаллическую массу, плавящуюся при $+20^0$; съ водою легко разлагается на тіацетовую (тіо-уксусную) кислоту и сѣру, причемъ, вѣроятно, происходитъ и уксусная кислота.

Соотвѣтствующее ему бензойное производное получается, по видимому, при нагрѣваніи бензойнаго ангидрида въ струѣ сѣроводорода (Mosling].—Къ кислотнымъ тіо-ангидридамъ должна быть причислена также углесѣра CS_2.

Галоидныя производныя кислотныхъ ангидридовъ мало извѣстны, но безъ сомнѣнія, легко могутъ быть приготовлены соотвѣтственными способами, что же касается нитропроизводныхъ, то извѣстны, напр., *нитробензойный ангидридъ* и смѣшанный *бензойно-нитробензойный ангидридъ*, представляющіе кристаллическія тѣла. Первый полученъ дѣйствіемъ хлорокиси фосфора на нитробензойнокислый натрій, второй—дѣйствіемъ хлористаго бензоила на ту же соль.

Перекись бензоила тоже можетъ нитроваться: при дѣйствіи на нее дымящейся азотной кислоты получается (Brodie) перекись нитробензоила:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\C_7H_4(NO_2)O\end{matrix}\right\}O_2.$$

Группа 10. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ИЛИ АЛКОГОЛЬНО-КИСЛОТНЫЕ АНГИДРИДЫ.

Общія отношенія слож-

232. Соображенія, высказанныя выше относительно строенія ангидридовъ вообще (см. § 206), прилагаются и къ сложнымъ эфирамъ. Число этихъ веществъ, при

всегдашнемъ различіи въ нихъ радикаловъ, связываемыхъ кислородомъ, очевидно, будетъ огромно: для всякой кислоты могутъ происходить сложные эфиры съ каждымъ изъ алкоголей и, наоборотъ, всякій алкоголь можетъ давать ихъ съ каждой кислотой. Кромѣ того, разумѣется, для многоатомной кислоты могутъ существовать эфиры, содержащіе нѣсколько различныхъ алкогольныхъ радикаловъ, а многоатомный алкоголь способенъ дать сложные эфиры, гдѣ входятъ радикалы нѣсколькихъ различныхъ кислотъ.—Притомъ, кислотные радикалы, въ сложныхъ эфирахъ, могутъ принадлежать нетолько органическимъ, но и неорганическимъ кислотамъ.—Сопоставленные съ алкоголемъ или съ кислотой, отъ которыхъ они произошли, сложные эфиры могутъ быть разсматриваемы или какъ продукты замѣщенія воднаго водорода (ср. § 206) въ алкоголѣ радикаломъ кислоты, или какъ продукты такого же замѣщенія въ кислотѣ радикаломъ алкогольнымъ. Онѣ являются, съ этой точки зрѣнія, аналогами солей и дѣлаются отличнымъ пособіемъ для опредѣленія атомности алкоголя или атомности и основности кислоты (ср. §§ 122 и 163). Такое значеніе сложныхъ эфировъ увеличивается еще болѣе отъ того, что они почти всегда летучи, и это даетъ возможность, опредѣляя плотность ихъ пара, судить о величинѣ частицы; кромѣ того, нѣкоторые сложные эфиры интересны еще и потому, что кислоты, которымъ онѣ принадлежатъ, не существуютъ въ свободномъ состояніи (ср. § 106).—Не смотря на извѣстную аналогію сложныхъ эфировъ съ солями, необходимо однако имѣть въ виду, что рядомъ съ этой аналогіей стоятъ и рѣзкія различія: щелочь и кислота, взятыя въ эквивалентныхъ количествахъ, всѣ сполна и немедленно входятъ въ реакцію,—алкоголь и кислота реагируютъ постепенно и только до извѣстныхъ предѣловъ (см. § 128); сильная кислота или сильная щелочь легко вытѣсняютъ слабую кислоту или щелочь изъ солянаго соединенія, но отнюдь не дѣлаютъ того же легко и быстро съ сложными эфирами, а между тѣмъ, при достаточной продолжительности прикосновенія и достаточно возвышенной температурѣ, обыкновенно, нетолько щелочи способны раз-

ныхъ эфировъ; ихъ изомерія и метамерія.

лагать (омылять) сложные эфиры, производя соль кислоты и выдѣляя алкоголь, но даже одна вода можетъ возрождать изъ нихъ кислоту и алкоголь т. е., присоединяясь къ ангидриду, давать соотвѣтствующіе гидраты. Далѣе, соли, способныя къ обмѣнному разложенію и взятыя въ эквивалентныхъ количествахъ, взаимнодѣйствуютъ немедленно, и реакція оканчивается полнымъ превращеніемъ взятыхъ солей въ новыя, а эфиры, если и реагируютъ подобнымъ образомъ, то медленно, и реакція, не доходя до конца, останавливается на опредѣленной границѣ, подобно тому, какъ это бываетъ при взаимнодѣйствіи кислоты и алкоголя.

Многочисленность случаевъ изомеріи, метамеріи и полимеріи, для сложныхъ эфировъ, легко предвидѣть (ср. § 107). Изомерны могутъ быть сложные эфиры между собою, напр:

уксусно-кислый пропилъ. — уксусно-кислый псейдо-пропилъ.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_2(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O \quad и \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O=C_5H_{10}O_2\ ,$$

бутирино-кислый эфилъ. — изобутирино-кислый эфилъ.

$$\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2(C_2H_5)\\CO\end{matrix}\right.\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \quad и \quad \left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\CO\end{matrix}\right.\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O=C_6H_{12}O_2\ ;$$

также изомерны двууксуснокислый эфиленъ и двууксуснокислый эфилиденъ (изъ альдегида) и проч.

Метамерны могутъ быть сложные эфиры, какъ между собою, такъ и съ кислотами; напр:

муравейнокислый эфилъ. — уксусно-кислый мэфилъ. — пропіоновая кислота.

$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\ ,\quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O \quad и \quad \left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O=C_3H_6O_2$$

уксуснокислый эфилъ. — пропіонокислый мэфилъ. — муравейнокислые пропилы. — бутириновыя кислоты.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\ ,\quad \left.\begin{matrix}C_3H_5O\\CH_3\end{matrix}\right\}O\ ,\quad \left.\begin{matrix}CHO\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O \quad и \quad \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O=C_4H_8O_2$$

двууксуснокислый эфиленъ. — щавелевокислый эфильный эфиръ. — малоновокислый мэфилоэфильный эфиръ. — адипиновая кислота.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2\ ,\quad \left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2\ ,\quad \begin{matrix}CH_3\\C_3H_2O_2\\C_2H_5\end{matrix}\begin{matrix}\}O\\\}O\end{matrix} \quad и \quad \left.\begin{matrix}C_6H_8O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2=C_6H_{10}O_4$$

Тѣла втораго изъ приведенныхъ здѣсь изомерныхъ рядовъ полимерны съ альдегидомъ и окисью эфилена.

Способы образованія сложныхъ эфировъ.

233. Посредственное соединеніе помощію кислорода, вообще происходитъ легче между радикалами разнородными—кислотными, съ одной стороны, и алкогольными съ другой—,нежели между радикалами однородными, будутъ-ли они кислотные или алкогольные. Въ самомъ дѣлѣ, напр. одноатомныя кислоты или алкоголи, будучи нагрѣваемы сами по себѣ безъ содѣйствія другихъ веществъ, не выдѣляютъ воды и не даютъ ангидридовъ, а если смѣшаны кислота и алкоголь, то, вообще, такая реакція происходитъ (см. § 106), и при нагрѣваніи, а иногда—въ особенности, при употребленіи нѣкоторыхъ сильныхъ минеральныхъ кислотъ—и безъ нагрѣванія, образуется сложный эфиръ. Послѣдній случай представляетъ напр. образованіе азотнокислаго эфила $\left.\begin{array}{c}C_2H_5\\NO_2\end{array}\right\}O$ дѣйствіемъ самой крѣпкой азотной кислоты на алкоголь,—образованіе азотнокислаго глицерина $\left.\begin{array}{c}C_3H_5\\3(NO_4)\end{array}\right\}O_3$ (*глоноина* или, неправильно, нитроглицерина) дѣйствіемъ той же кислоты на глицеринъ и т. п. Присутствіе нѣкоторыхъ веществъ, поглощающихъ воду, естественно облегчаетъ образованіе сложныхъ эфировъ; его облегчаетъ также нахожденіе одного изъ тѣлъ, назначенныхъ къ взаимнодѣйствію (обыкновенно—кислоты), въ состояніи выдѣленія. Такъ напр., вообще можно получать сложные эфиры кислоты, перегоняя ея соль съ кислотою сѣрной и съ алкоголемъ; можно получать ихъ также, дѣйствуя сухимъ хлороводородомъ на смѣсь кислоты съ алкоголемъ.—

Далѣе, сложные эфиры могутъ быть получаемы различными другими двойными разложеніями. Они происходятъ, напр., вообще при дѣйствіи галоидангидридовъ (преимущественно бром—и іодангидридовъ) алкоголей на (соли особенно серебряныя) кислотъ; напр:

$$\left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\Ag\end{array}\right\}O + C_2H_5J = \left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\C_2H_5\end{array}\right\}O + AgJ$$

щавелевокислый аллилъ.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_2+2C_3H_5J=\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_3H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2+2AgJ$$

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)+C_2H_4Br_2=\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2+2KBr \text{ и проч.},$$

или—при дѣйствіи кислотныхъ хлор—и бромангидридовъ на алкоголи или ихъ металлическія производныя; напр.

бензойнокислый мэфилъ.

$$C_7H_5OCl+\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\CH_3\end{matrix}\right\}O+HCl$$

$$C_7H_5OCl+\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\CH_3\end{matrix}\right\}O+NaCl$$

бензойнокислый фенилъ.

$$C_7H_5OCl+\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O+HCl$$

Такіе же случаи могутъ имѣть мѣсто и для эфировъ неорганическихъ кислотъ; напр:

оксихлорнокислый эфилъ.

$$\left.\begin{matrix}ClO_3\\Ag\end{matrix}\right\}O+C_2H_5J=\left.\begin{matrix}ClO_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+AgJ \text{ (Roscoe)}$$

$$\left.\begin{matrix}PO\\Ag_3\end{matrix}\right\}O_3+3C_2H_5J=\left.\begin{matrix}PO\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3+3AgJ \text{ (de Clermont)}$$

$$4\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right)+Si^{IV}Cl_4=\left.\begin{matrix}Si\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4+4HCl \text{ (Ebelmen)}$$

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right)+BCl_3=\left.\begin{matrix}B'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3+3HCl \text{ (Ebelmen) и проч.}$$

Двойнымъ разложеніемъ эфило-сѣрнокислой соли съ

солью кислоты, радикалъ которой хотятъ ввести въ соединеніе, сложные эфиры происходятъ также, напр.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\SO_2\\K\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Далѣе, ангидриды кислотъ, дѣйствуя на алкоголи— или ангидриды алкогольные (эфиры простые и смѣшанные), дѣйствуя на кислоты, тоже могутъ, при нагрѣваніи, образовать сложные эфиры, напр:

ментолъ. — уксусный эфиръ ментола.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right) + H_2O$$

борный ангидридъ. — борнокислый эфилъ. — борная кислота.

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + B_2O_3 = \left.\begin{matrix}B'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}B'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

или, при избыткѣ ангидрида,—

метаборнокислый эфилъ.

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2B_2O_3 = 3\left(\left.\begin{matrix}BO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}B\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

(Schiff и Bechi.)

Взаимное соединеніе ангидридовъ кислотныхъ и алкогольныхъ можетъ также давать начало сложнымъ эфирамъ, напр:

сѣрнокислый эфилъ.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + SO_3 = \left.\begin{matrix}SO_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$$

окись эфилена или альдегидъ.		Уксусный ангидридъ.		двууксуснокислый эфиленъ или эфилиденъ.
C_2H_4O	+	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	=	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$

Иногда встрѣчаются случаи образованія сложныхъ эфировъ окисленіемъ алкоголей; такъ напр., изъ амильнаго алкоголя можетъ происходить валеріанокислый амилъ. Наконецъ, есть случаи образованія сложныхъ эфировъ изъ ангидридо-гидратовъ потерею воды при нагрѣваніи, напр.

эфилено-янтарная кислота (см. § 246). — янтарнокислый эфиленъ.

$$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_4O_2\\C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix} - H_2O = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O_2$$

Стóитъ замѣтить, что вообще эфиры съ многоатомными алкогольными и кислотными радикалами $\left(\left.\begin{matrix}R''\\r''\end{matrix}\right\}O_2\ ,\ \left.\begin{matrix}R'''\\r'''\end{matrix}\right\}O_3\right)$ образуются нелегко и ихъ извѣстно очень мало (ср. § 142).—

Сложные эфиры—преимущественно, имѣющіе значительный вѣсъ частицы—распространены въ природѣ (ср. §§ 131, 149 и 171).

Сложноэфирныя вещества смѣшаннаго характера.

234. Въ кислотахъ, имѣющихъ атомность бóльшую основности, замѣщенію алкогольными радикалами можетъ подвергаться какъ водородъ кислотныхъ (основныхъ)—,такъ и водородъ алкогольныхъ (атомныхъ) водяныхъ остатковъ. Понятно, что эфиры, происходящіе такимъ образомъ, будутъ обладать, съ одной стороны, характеромъ алкогольныхъ ангидридовъ (простыхъ или смѣшанныхъ эфировъ), съ другой—характеромъ сложноэфирнымъ. Самые случаи образованія ихъ будутъ отвѣчать этой двойственности характера: замѣщеніе, въ кислотѣ, водорода кислотныхъ водяныхъ остатковъ во-

бще можетъ происходить при тѣхъ условіяхъ, при которыхъ образуются сложные эфиры, а замѣщеніе водорода алкогольныхъ водяныхъ остатковъ вообще совершается подъ условіями образованія алкогольныхъ ангидридовъ. Получивъ, напр. молочнокислый эфильный

эфиръ $\left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{array}\right\}\mathrm{O} \; \left.\begin{array}{l}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\mathrm{O}$, перегонкою молочнокислой соли съ алкоголемъ и сѣрной кислотой, можно перейти, дѣйствіемъ натрія, сначала, къ металлическому производному, потомъ, дѣйствіемъ іодистаго эфила, къ молочнокислому двуэфильному эфиру:

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{Na}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{array}\right\}\mathrm{O} \; \left.\begin{array}{l}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C_2H_5J} = \left.\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{array}\right\}\mathrm{O} \; \left.\begin{array}{l}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{NaJ}$$

Далѣе, дѣйствуя хлористымъ лактиломъ (хлорангидридомъ хлоропропіоновой кислоты) на алкоголь, можно получить хлоропропіонокислый эфилъ, а изъ него, дѣйствіемъ алкоголята натрія, приготовить молочнокислый двуэфильный эфиръ:

$$\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_4Cl}\\ \mathrm{COCl}\end{array}\right. + \left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{O} = \left\{\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_4Cl}\\ \mathrm{CO}\end{array}\right. \left.\begin{array}{l}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{HCl}$$

и $$\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_4Cl}\\ \mathrm{CO}\end{array}\right. \left.\begin{array}{l}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{array}{r}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{Na}\end{array}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{array}\right\}\mathrm{O} \; \left.\begin{array}{l}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{NaCl}$$ и проч.

Разумѣется, что и отношеніе такихъ эфировъ къ щелочамъ будетъ соотвѣтствовать ихъ образованію: алкогольные ангидриды щелочами не разрушаются, а сложные эфиры разлагаются, образуя соль кислоты и алкоголь; согласно тому, напр., молочнокислый двуэфильный эфиръ,

хотя бы щелочь взята была и въ избыткѣ, даетъ реакцію:

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ \left\{\begin{array}{l} C_2H_4 \\ CO \end{array}\right. \\ C_2H_5 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} + NaHO = \left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ \left\{\begin{array}{l} C_2H_4 \\ CO \end{array}\right. \\ Na \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} + \left.\begin{array}{r} C_2H_5 \\ H \end{array}\right\} O.$$

Другой родъ эфировъ съ двойственнымъ смѣшанно-сложнымъ характеромъ будетъ происходить, когда алкогольные радикалы—и въ томъ числѣ одинъ, по крайней мѣрѣ, многоатомный—вступаютъ въ посредственное соединенiе, помощiю кислорода, съ одной стороны между собою, съ другой съ кислотными радикалами. Такъ напр., изъ уксусной кислоты съ окисью эфилена можетъ произойти уксусный двуэфиленный эфиръ:

$$2\left(\left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ H \end{array}\right\} O\right) + 2C_2H_4O = \left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_3O \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \\ O \end{array} + H_2O$$

Соотвѣтственными способами можно также, безъ сомнѣнiя, приготовить эфиры:

$$\left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ C_2H_4 \\ C_2H_5 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}, \quad \left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_5 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \\ O \end{array}, \quad \left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ C_3H_5 \\ (C_2H_5)_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O_2 \end{array}, \quad \left.\begin{array}{r} (C_2H_3O)_2 \\ C_3H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O_2 \\ O \end{array} \text{ и проч.}$$

Сложно-эфирные ангидриды третьяго рода, относящiеся сюда, также соотвѣтствуютъ кислотамъ, въ которыхъ атомность больше основности, и происходятъ чрезъ замѣщенiе атомнаго водорода кислотъ радикаломъ *кислотнымъ*, между тѣмъ какъ алкогольный водородъ тѣхъ же кислотъ замѣщенъ алкогольнымъ радикаломъ. Такiе ангидриды—если не обращать вниманiя на химическое строенiе радикала многоатомной кислоты, занимающей здѣсь мѣсто алкоголя, и не принимать въ разсчетъ того, что этотъ радикалъ связанъ посредственно съ другимъ кислотнымъ радикаломъ, алкогольной своею

стороною—представляются какъ бы ангидридами кислотными и, въ то же время, сложными эфирами. Такъ какъ водный водородъ алкогольный замѣщается кислотными радикалами легче, чѣмъ алкогольными, то образованіе этихъ тѣлъ вообще можетъ быть легко достигаемо, и количество введенныхъ кислотныхъ радикаловъ служитъ отличнымъ мѣриломъ количества алкогольныхъ водяныхъ остатковъ въ кислотѣ (ср. §§ 178, 191, 195 и 198). Образованіе это происходитъ двойными разложеніями, соотвѣтствующими приведеннымъ выше для сложныхъ эфировъ; напр.

хлоропропіоно-кислый эфилъ. + бутирино-кислый калій. = бутирино-молочно-кислый эфилъ.

$$\left.\begin{matrix} \left\{\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ CO \end{matrix}\right. \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ K \end{matrix}\right\} O = \begin{matrix} C_4H_7O \\ \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ CO \end{matrix}\right. \\ C_2H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \} O \\ \} O \end{matrix} + KCl \text{ (Wurtz)}$$

яблочный двуэфильный эфиръ. + ... = уксусно-яблочный двуэфильный эфиръ.

$$\begin{matrix} H \\ C_2H_4 \\ 2(CO) \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} \begin{matrix} \} O \\ \} O_2 \end{matrix} + C_2H_3OCl = \begin{matrix} C_2H_3O \\ \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ 2(CO) \end{matrix}\right. \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} \begin{matrix} \} O \\ \} O_2 \end{matrix} + HCl \text{(Wislicenus)}$$

Далѣе, тѣла, могущія быть причисленными къ сложнымъ эфирамъ, по ихъ происхожденію отъ кислотъ, но въ сущности соотвѣтствующія, съ одной стороны, эфирамъ смѣшаннымъ, съ другой—ангидридамъ кислотъ,—произойдутъ, если атомный водородъ кислоты замѣстится алкогольнымъ—,а кислотный водородъ кислотнымъ радикаломъ. Онѣ, очевидно, могутъ быть изомерны съ тѣлами, о которыхъ сей часъ было говорено, и содержатъ тѣ же самые замѣщающіе радикалы, но распредѣленные въ обратномъ порядкѣ. Таковъ былъ бы *бутирино-эфиломолочный ангидридъ*:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ CO \end{matrix}\right. \\ C_4H_7O \end{matrix} \begin{matrix} \} O \\ \} O \end{matrix} \text{ и т. п.}$$

Наконецъ, принимая во вниманіе алкогольный характеръ кислотъ, имѣющихъ атомность бо́льшую основности, можно причислять къ сложнымъ эфирамъ—и, вмѣстѣ, къ ангидридамъ кислотнымъ—тѣ вещества, въ которыхъ всѣ замѣщающіе радикалы будутъ кислотные. Такъ напр. мыслимо существованіе *двуацетило-молочнаго ангидрида*:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ CO \end{matrix}\right. \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} \quad \text{и т. п.}$$

Легко видѣть, что тѣла, изъ которыхъ простѣйшія только—и въ самомъ легкомъ очеркѣ—затронуты въ этомъ параграфѣ, будутъ разнообразны почти до безконечности, и представятъ безчисленные случаи изомеріи и метамеріи. При всемъ томъ, теорія ихъ строенія проста и ясна до такой степени, что всякія подробности были бы излишни.

Свойства сложныхъ эфировъ.

235. Сложные эфиры съ низкимъ и среднимъ вѣсомъ частицы представляютъ бо́льшею частью удобоподвижныя жидкости, растворимыя до нѣкоторой степени въ водѣ, и бываютъ обыкновенно легче ея. Эфиры съ возвышеннымъ вѣсомъ частицы часто бываютъ тверды и кристалличны, иногда-же аморфны. И здѣсь, какъ во многихъ другихъ случаяхъ, нѣкоторые простѣйшіе члены представляютъ интересное исключеніе, такъ напр. *щавелевокислый мэфильный* эфиръ твердъ и кристалличенъ при обыкновенной температурѣ, плавится при 51° и кипитъ при 160°, а щавелевый эфильный эфиръ, несмотря на свою меньшую летучесть (кипитъ при 186°), жидокъ при обыкновенной температурѣ. Всѣ эфиры, происходящіе отъ безцвѣтныхъ кислотъ безцвѣтны. Большинство сложныхъ эфировъ летуче, если только частица ихъ невесьма сложна; летучестью обладаютъ даже напр. эфиры огнепостоянной кремневой кислоты, летучи также эфиры фосфорнокислые и борнокислые. Сложные эфиры—преимущественно, простаго состава—имѣютъ вообще проницательные характеристическіе запахи, нерѣдко напоминающіе

запахъ извѣстныхъ плодовъ. На этомъ основывается употребленіе нѣкоторыхъ изъ нихъ подъ названіемъ искуственныхъ плодовыхъ эссенцій.—

Сложные эфиры предѣльные вообще не оказываютъ рѣзкихъ химическихъ свойствъ, и способны только къ двойнымъ разложеніямъ. Впрочемъ, тѣ изъ этихъ эфировъ, которые замѣчательны по своему богатству кислородомъ (оксихлорнокислый эфилъ, азотнокислые эфилъ и глицеринъ), хотя и могутъ быть перегоняемы, но въ сухомъ состояніи имѣютъ способность, при быстромъ нагрѣваніи или толчкѣ, разлагаться со взрывомъ. Непредѣльные радикалы, легко вступающіе въ прямое соединеніе, вносятъ эту способность и въ свои эфиры.— Кромѣ общей большинству сложныхъ эфировъ склонности разлагаться съ водою и щелочами, при нагрѣваніи или просто, въ соотвѣтствующіе гидраты или ихъ производныя (соли кислотъ),—сложные эфиры обладаютъ способностью дѣйствовать на алкоголи: при нагрѣваніи сложнаго эфира съ алкоголемъ образуется частью сложный эфиръ этаго послѣдняго, а часть алкоголя, котораго радикалъ заключался въ сложномъ эфирѣ, дѣлается свободнымъ (Friedel и Crafts). Вѣроятно подобныя дѣйствія могутъ также имѣть мѣсто между кислотою и сложнымъ эфиромъ, и между двумя сложными эфирами. Въ послѣднемъ случаѣ изъ двухъ сложныхъ эфировъ должны бы образоваться четыре.—Галоидныя кислоты разлагаютъ сложные эфиры при нагрѣваніи, на галоидангидридъ алкоголя и свободную кислоту (Gal). - Металлическій натрій можетъ замѣщать водородъ кислотнаго радикала въ сложномъ эфирѣ (уксусномъ), производя твердыя вещества, способныя далѣе вымѣнивать свой натрій на алкогольный радикалъ и производить синтетически эфиры новыхъ кислотъ (Frankland и Duppa). Такимъ образомъ получены напр. реакціи:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2NaO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + C_2H_5J = \left.\begin{matrix} C_2H_2(C_2H_5)O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NaJ$$

$$\left.\begin{matrix} C_2HNa_2O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + 2CH_3J = \left.\begin{matrix} C_2H(CH_3)_2O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + 2NaJ$$

$$\left.\begin{matrix}C_2HNa_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+2C_2H_5J=\left.\begin{matrix}C_2H(C_2H_5)_2O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+2NaJ$$

т. е. происходятъ эфиры одноатомныхъ кислотъ состава $C_4H_8O_2$ и $C_6H_{12}O$. Первая изъ этихъ реакцій, даетъ начало *бутиринокисломy*—,а вторая *изобутиринокисломy* эфилу.

Хлоръ и бромъ дѣйствуютъ на сложные эфиры, какъ и вообще на органическія вещества замѣщая водородъ пай за пай (см. § 237).—

Тіо-производныя сложныхъэфировъ

236. Тіо-производныя сложныхъ эфировъ, если онѣ содержатъ кислородъ и сѣру, очевидно, могутъ быть двухъ родовъ: сѣра можетъ находиться или въ радикалѣ кислоты, или служить связующимъ элементомъ между простыми радикалами. Такое различіе мыслимо и для тіо-кислотъ, но тамъ вовсе нѣтъ фактовъ, относящихся къ этимъ случаямъ строенія, а здѣсь, мѣсто сѣры въ частицѣ, хотя и не можетъ назваться достаточно опредѣленнымъ, но указывается съ нѣкоторою вѣроятностью самыми способами происхожденія веществъ. Такъ напр., сложный тіо-эфиръ, полученный (Тютчевъ) дѣйствіемъ хлористаго бензоила на меркаптидъ натрія, будетъ конечно $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$. Сложно-эфирныя тіо-производныя извѣстны преимущественно для углекислаго эфильнаго эфира—$\left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2=C_3H_{10}O_3$—и для сложныхъ эфировъ кислоты фосфорной. Первыя будутъ имѣть эмпирическія формулы:

$$CR'_2S_3\ ,\ CR'OS_2\ \text{и}\ CR_2O_2S\quad ;$$

что же касается ихъ формулъ раціональныхъ, то для полныхъ тіо-производныхъ онѣ будутъ:

тритіо-углекислые

мэфилъ. эфилъ.

$$\left.\begin{matrix}CS\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}S_2\quad\text{и}\quad\left.\begin{matrix}CS\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}S_2\quad ,$$

а для двухъ болѣе извѣстныхъ тіо-производныхъ, содержащихъ кислородъ и сѣру, могутъ быть приняты или раціональныя формулы:

двутіо-углекислый эфилъ.		однотіо-углекислый эфилъ.
$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CS \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \end{matrix}$	и	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \end{matrix}$

или формулы—

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ S \end{matrix} \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CS \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

Эфиры эти, представляющіе желтыя жидкости, получаются, замѣщая металлъ (двойными разложеніями), въ калійныхъ соотвѣтствующихъ соляхъ, алкогольнымъ радикаломъ; соли же образуются слѣдующими реакціями:

$$CS_2 + K_2S = \left.\begin{matrix} CS \\ K_2 \end{matrix}\right\} S_2$$

меркаптидъ калія. — эфило-тритіо-углекислый калій.

$$CS_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ K \end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CS \\ K \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ S \end{matrix}$$

алкоголятъ калія. — эфило-двутіо-углекислый или ксантогенокислый калій.

$$CS_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O = C(C_2H_5)KS_2O = \text{вѣроятно} \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CS \\ K \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ S \end{matrix}$$

эфило-однотіоуглекислый калій.

$$CO_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ K \end{matrix}\right\} S = C(C_2H_5)KSO_2 = \text{вѣроятно} \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO \\ K \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ S \end{matrix}$$

Интересно, что эфило-тіо-углекислыя соли, подъ влія-

ніемъ іода, могутъ претерпѣвать реакцію совершенно аналогичную съ тѣми, при которыхъ образуются двутіо-эфиры и двутіо-ангидриды кислотъ (§§ 213 и 231); а именно:

$$2\left(\begin{matrix}R'\\CS\\K\end{matrix}\begin{Bmatrix}O\\S\end{Bmatrix}\right)+J_2=\begin{matrix}R'\\CS\\CS\\R'\end{matrix}\begin{Bmatrix}O\\(S_2)''\\O\end{Bmatrix}+2KJ$$

$$2\left(\begin{matrix}R'\\CO\\K\end{matrix}\begin{Bmatrix}S\\S\end{Bmatrix}\right)+J_2=\begin{matrix}R'\\CO\\CO\\R'\end{matrix}\begin{Bmatrix}O\\(S_2)''\\O\end{Bmatrix}+2KJ$$

Тіо-фосфорнокислыхъ эфировъ, содержащихъ болѣе или менѣе сѣры вмѣсто кислорода, извѣстно довольно много (Carius), такъ что между $\left.\begin{matrix}PO\\R_3'\end{matrix}\right\}O_3$ и $\left.\begin{matrix}PS\\R'_3\end{matrix}\right\}S_3$ имѣется цѣлый рядъ переходныхъ веществъ, заключающихъ и кислородъ, и сѣру.—Ихъ происхожденіе и химическія отношенія отвѣчаютъ способамъ образованія и отношеніямъ сложныхъ эфировъ вообще. Тіо-фосфорнокислые эфиры происходятъ дѣйствіемъ P_2O_5 или P_2S_5 и, также, дѣйствіемъ $POCl_3$ или $PSCl_3$ на алкоголи или меркаптаны, и представляютъ вообще жидкости болѣе или менѣе одаренныя чесночнымъ запахомъ. Здѣсь интересно то обстоятельство, что въ случаяхъ, гдѣ, судя по способу образованія, надо было бы ожидать происхожденія метамеровъ, напр. $\left.\begin{matrix}PS\\R_3\end{matrix}\right\}O_3$ и $\begin{matrix}PO\\R_3\end{matrix}\begin{Bmatrix}O_2\\S\end{Bmatrix}$, на дѣлѣ образуются тѣла тожественныя (Carius). Интересно также, что отъ тіо-эфировъ, отвѣчающихъ ортофосфорной кислотѣ $\left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, можно переходить, дѣйствіемъ концентрированной сѣрной кислоты, къ тіо-эфирамъ, также содержащимъ болѣе или менѣе сѣры и отвѣчающимъ кислотамъ пирофосфорной $\begin{matrix}H_2\\PO\\PO\\H_2\end{matrix}\begin{Bmatrix}O_2\\O\\O_2\end{Bmatrix}$ и метафосфорной $\left.\begin{matrix}PO_2\\H\end{matrix}\right\}O$ (Carius).

Такіе переходы основываются на выдѣленіи изъ орто-тіо-фосфорныхъ эфировъ, элементовъ простаго эфира $\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}O$, которые и даютъ съ сѣрной кислотой эфило-сѣрную кислоту, напр:

$$2\left(\left.\begin{matrix}PS\\R'_3\end{matrix}\right\}O_3\right)+2\left(\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)=\begin{matrix}\left.\begin{matrix}R_2\\PS\end{matrix}\right\}O^2\\\left.\begin{matrix}PS\\PS\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}PS\\R_2\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix}+2\left(\left.\begin{matrix}SO_2\\R'H\end{matrix}\right\}O_2\right)+H_2O$$

$$\left.\begin{matrix}PS\\R'_3\end{matrix}\right\}O_3+2\left(\left.\begin{matrix}SO_2\\H^2\end{matrix}\right\}O_2\right)=\left.\begin{matrix}PSO\\R\end{matrix}\right\}O+2\left(\left.\begin{matrix}SO_2\\R'H\end{matrix}\right\}O_2\right)+H_2O$$

Подобные же переходы могутъ совершаться, дѣйствіемъ сѣрной кислоты, отъ солей соотвѣтствующихъ эфило-кислотъ, напр.

$$2\left(\left.\begin{matrix}PS\\R'_2M\end{matrix}\right\}O_4\right)-M_2O=\left.\begin{matrix}[(PS)_2O]^{IV}\\R_4\end{matrix}\right\}O^4\ ,$$

или—двойнымъ разложеніемъ галоидангидридовъ этихъ кислотъ съ ихъ солями, напр:

$$\left.\begin{matrix}[(PS)'''Cl]''\\R'_2\end{matrix}\right\}O_2+\left.\begin{matrix}PS\\R_2M\end{matrix}\right\}O_3=\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}PS\\PS\end{matrix}\right\}O\right]^{IV}\\R_4\end{matrix}\right\}O_4+MCl\ .$$

По аналогіи фосфора съ азотомъ, и для этаго послѣдняго элемента можно ожидать соедененій соотвѣтствующихъ упомянутымъ. Въ самомъ дѣлѣ, опыты намекаютъ на существованіе бромангидрида $\left.\begin{matrix}[(NO)'''Br]''\\R'_2\end{matrix}\right\}O$, соотвѣтствующаго несуществующей самостоятельно орто-азотной кислотѣ $\left.\begin{matrix}NO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ (Лисенко). —

237. Галоидныя производныя или нитропроизводныя сложныхъ эфировъ, очевидно, могутъ распадаться на три категоріи — сообразно случаямъ замѣщенія. Замѣщеніе

Галоидныя производныя

и нитропроизводныя сложныхъ эфировъ.

можетъ произойти или въ кислотномъ радикалѣ, или радикалѣ алкогольномъ, или, наконецъ, въ обоихъ радикалахъ. Между тѣлами этихъ категорій, разумѣется, возможны многочисленные случаи изомеріи. На дѣлѣ, впрочемъ, галоидныхъ производныхъ сложныхъ эфировъ изучено довольно мало, а нитропроизводныхъ — еще меньше. Тѣ изъ нихъ, гдѣ участвуетъ только замѣщенный кислотный радикалъ, получаются общими способами приготовленія сложныхъ эфировъ и, въ особенности, дѣйствіемъ галоидангидридовъ; напр.

однохлороуксусно-кислый эфилъ.

$$\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\COCl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + HCl\ .$$

Пропуская хлороводородъ въ алкогольные растворы нитробензойной кислоты, получаютъ ея эфиры и проч.

Прямое дѣйствіе хлора или брома на сложные эфиры незамѣщенные, или на такіе, гдѣ уже есть замѣщенный кислотный радикалъ — даетъ возможность замѣщать и водородъ алкогольнаго радикала. При дѣйствіи хлора на незамѣщенный сложный эфиръ, замѣщенію вообще подвергается, по видимому, прежде водородъ алкогольнаго радикала; такимъ образомъ муравейнокислый и уксуснокислый эфилъ даютъ сначала съ хлоромъ:

$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O$$

Что замѣщеніе произошло здѣсь не въ кислотномъ радикалѣ — доказывается образованіемъ изъ этихъ эфировъ, при дѣйствіи воды или щелочи, муравейной и уксусной кислотъ. — При дальнѣйшемъ дѣйствіи хлора можетъ совершиться и замѣщеніе водорода въ кислотномъ радикалѣ. Въ самомъ дѣлѣ, изъ муравейнокислаго мэфила $\left.\begin{matrix}CHO\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ можно получить $\left.\begin{matrix}CClO\\CCl_3\end{matrix}\right\}O$, изъ муравейнокислаго эфила — $\left.\begin{matrix}CClO\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\}O$, изъ уксуснокислаго мэфила — $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\CCl_3\end{matrix}\right\}O$,

а для уксуснокислаго эфила извѣстенъ цѣлый рядъ производныхъ (Leblanc), изъ которыхъ въ послѣднемъ тоже вовсе нѣтъ водорода, а именно:

$$C_4H_5Cl_3O_2,\ C_4H_4Cl_4O_2,\ C_4H_3Cl_5O_2,\ C_4H_2Cl_6O_2$$
$$C_4HCl_7O_2 \text{ и наконецъ } C_4Cl_8O_2\ .$$

Химическое мѣсто хлора, въ тѣхъ членахъ этаго ряда, которые содержатъ водородъ, не достаточно извѣстно, но и здѣсь, вѣроятно, замѣщеніе простирается преимущественно на водородъ алкогольнаго радикала. По крайней мѣрѣ, *семи-охлоренное* производное этаго ряда (твердое и кристаллическое) не тожественно, а только изомерно съ *четыреххлоренным эфиромъ трихлороуксусной кислоты* $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\C_2HCl_4\end{matrix}\right\}O$ (жидкимъ), получаемымъ дѣйствіемъ хлора на трихлороуксуснокислый эфилъ, который, въ свой чередъ, метамеренъ съ трехохлореннымъ уксуснымъ эфиломъ. Полнымъ охлореніемъ, отъ обоихъ этихъ матамеровъ съ 7-ю паями хлора, совершается, какъ и слѣдовало ожидать, переходъ къ одному и тому же тѣлу $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\}O$.

Въ тѣхъ сложныхъ эфирахъ, гдѣ радикалъ кислоты не заключаетъ водорода (углекислыхъ, щавелевокислыхъ), охлореніе идетъ тоже легко и можетъ простираться до полнаго замѣщенія.—

Двойными разложеніями, хлоръ сложныхъ эфировъ, содержащійся въ кислотномъ радикалѣ, можетъ быть замѣщаемъ іодомъ (см. § 202) —

Вполнѣ замѣщенные продукты дѣйствія хлора на муравейнокислые эфиры интересны потому, что заключаютъ радикалъ, неизвѣстной въ отдѣльности, хлоромуравейной кислоты (ср. § 226). Эфиры съ тѣмъ же радикаломъ (хлороугольные) получаются при дѣйствіи избытка фосгена на алкоголи:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O+COCl_2=\left.\begin{matrix}CClO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+HCl\ ,$$

между тѣмъ какъ при избыткѣ алкоголя происходятъ съ фосгеномъ углекислые эфиры:

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O\right)+COCl_2=\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\Big\}O_2+2HCl$$

или

$$\begin{matrix}CClO\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O+\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O=\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\Big\}O+HCl$$

или, также,—

$$\begin{matrix}CClO\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O+\underset{\text{фенилятъ натрія.}}{\begin{matrix}C_6H_5\\Na\end{matrix}\Big\}O}=\begin{matrix}C_2H_5\\CO\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}+NaCl \text{ (Фатьяновъ.)}$$

Извѣстныя въ настоящее время охлоренныя производныя сложныхъ эфировъ вообще жидки, но между содержащими значительное количество галоида есть и твердыя тѣла. Эфиры, гдѣ охлоренъ или обромленъ радикалъ кислоты, отличаются нерѣдко чрезвычайно острымъ, ѣдкимъ запахомъ (таковы: хлороугольные эфиры, однохлороуксусные—,однобромоуксусные эфиры) и бываютъ обыкновенно летучи безъ разложенія. Напротивъ, сложные эфиры съ охлореннымъ алкогольнымъ радикаломъ часто бываютъ мало прочны, и разлагаются легко водою, нагрѣваніемъ и т. п. Съ водою, они вообще даютъ двойное разложеніе, напр:

$$\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3Cl_2\end{matrix}\Big\}O+2H_2O=2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\Big\}O\right)+2HCl$$

$$\begin{matrix}C_2Cl_3O\\C_2Cl_5\end{matrix}\Big\}O+2H_2O=2\left(\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\Big\}O\right)+2HCl$$

$$\begin{matrix}CClO\\C_2Cl_5\end{matrix}\Big\}O+2H_2O=\begin{matrix}C_2Cl_3O\\H\end{matrix}\Big\}O+CO_2+3HCl \text{ и т. п.}$$

Изъ числа превращеній, происходящихъ при нагрѣваніи, интересны случаи перехода въ простѣйшіе полимеры.

Такимъ образомъ, полимерны между собою:

сполна охлоренный муравейнокислый мэфилъ.

$$\left.\begin{matrix}CClO\\CCl_3\end{matrix}\right\}O \quad \text{и} \quad COCl_2 \quad ,$$

и, дѣйствительно, при пропусканіи паровъ этаго эфира чрезъ трубку нагрѣтую выше 300°, происходитъ фосгенъ.—Подобныя же отношенія—и способность болѣе сложнаго полимера превращаться (при 400°) въ болѣе простой—имѣютъ мѣсто для слѣдующихъ двухъ тѣлъ:

сполна охлоренный уксуснокислый эфилъ. — хлорангидридъ трихлороуксусной кислоты.

$$\left.\begin{matrix}C_2Cl_3O\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\}O \qquad \text{и} \qquad \left\{\begin{matrix}CCl_3\\COCl\end{matrix}\right. \text{(ср. § 226)},$$

а *сполна-охлоренный щавелевокислый эфилъ* даетъ при нагрѣваніи:

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2Cl_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 = 2\left(\left\{\begin{matrix}CCl_3\\COCl\end{matrix}\right.\right) + COCl_2 + CO \quad ,$$

между тѣмъ какъ *сполна-охлоренный углекислый эфилъ* производитъ:

$$\left.\begin{matrix}CO\\(C_2Cl_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left\{\begin{matrix}CCl_3\\COCl\end{matrix}\right\} + C_2Cl_6 + CO_2$$

Группа 11-я. АНГИДРИДО-ГИДРАТЫ ИЛИ НЕПОЛНЫЕ АНГИДРИДЫ.

238. Для каждаго одноатомнаго простаго радикала R' возможно только существованіе или гидрата—соединенія съ HO—,или ангидрида—соединенія съ O , но какъ скоро радикалъ многоатоменъ, то становятся возможными и промежуточные случаи—частицы, представляющія, съ одной стороны, окислы (ангидриды), съ другой—гидраты. Общая характеристика ангидридо-гидратовъ.

Такъ напр: R'' и R''' могутъ дать:

$$\begin{array}{l} H \\ R'' \\ R'' \\ H \end{array}\!\!\begin{array}{l} \}O \\ \}O \\ \}O \end{array} \quad , \quad \begin{array}{l} H \\ R'' \\ R'' \\ R'' \\ H \end{array}\!\!\begin{array}{l} \}O \\ \}O \\ \}O \\ \}O \end{array} \quad , \quad \begin{array}{l} [R'''O]' \\ \quad H \end{array}\Big\}O \quad , \quad \begin{array}{l} H_2 \\ R''' \\ R''' \\ H_2 \end{array}\!\!\begin{array}{l} \}O_2 \\ \}O \\ \}O_2 \end{array}$$ и проч. и проч.

Такія ангидридо-гидратныя тѣла или неполные ангидриды многоатомныхъ радикаловъ, очевидно, должны быть чрезвычайно многочисленны и весьма разнообразны по количеству простыхъ радикаловъ, по ихъ эмпирическому составу и по количеству водяныхъ остатковъ. Если же принять во вниманіе, что химическое строеніе (раціональный составъ) простыхъ радикаловъ, въ свой чередъ, можетъ разнообразиться весьма значительно, и что строеніе это, вмѣстѣ со способами взаимнаго соединенія радикаловъ между собою и съ водяными остатками, опредѣляетъ химическій характеръ частицы, то понятною становится *теоретическая* возможность существованія почти безпредѣльнаго множества ангидридо-гидратныхъ частицъ—начиная съ довольно простыхъ и оканчивая весьма сложными—и возможность существованія, между ними, огромнаго числа изомеровъ, метамеровъ и полимеровъ Дѣйствительныя границы такого разнообразія предстоитъ опредѣлить будущему, но и теперь нельзя сомнѣваться въ томъ, что эти границы весьма широки, и что извѣстное составляетъ здѣсь едва замѣтную долю того, что можетъ существовать.—Тѣмъ не менѣе, однакоже, общія отношенія ангидридо-гидратовъ могутъ быть разъяснены въ немногихъ словахъ и—опираясь на факты, изложенные въ предыдущихъ главахъ—предсказаны заранѣе. Водяной остатокъ, смотря потому соединенъ онъ съ окисленнымъ—или съ гидрогенизированнымъ (см. § 126) паемъ угля, условливаетъ характеръ веществъ кислотный или алкогольный; такое значеніе водяныхъ остатковъ будетъ, разумѣется, имѣть мѣсто и въ ангидридо-гидратахъ. Если тѣло, принадлежащее къ этой группѣ, содержитъ одинъ водяной остатокъ, то оно можетъ быть одарено или кислотнымъ или алкогольнымъ характеромъ; если же водяныхъ остатковъ въ

частицѣ болѣе одного, то они могутъ быть не только всѣ кислотные, или всѣ алкогольные, но также—частію кислотные, частію алкогольные. Съ другой стороны, въ ангидридо-гидратахъ, сверхъ угля окисленнаго и непосредственно соединеннаго съ водянымъ остаткомъ, присутствуетъ непремѣнно еще кислородъ (ангидридный); кислородъ этотъ можетъ быть соединенъ или съ углеводородными простыми радикалами (какъ въ ангидридахъ алкогольныхъ), или съ радикалами окси-углеводородными (какъ въ ангидридахъ кислотныхъ), или, на половину, съ тѣми и другими (одной единицей сродства съ углеводороднымъ—,другой единицей—съ окси-углеводороднымъ радикаломъ, также какъ это бываетъ въ сложныхъ эфирахъ); онъ можетъ также заключаться въ частицѣ въ видѣ группы CO несоединенной съ водянымъ остаткомъ, (какъ въ кетонахъ) или въ группѣ CHO (какъ въ альдегидахъ). Если паевъ *ангидриднаго* кислорода въ частицѣ болѣе одного, то, разумѣется, могутъ имѣть мѣсто и разомъ нѣсколько упомянутыхъ случаевъ. Согласно всему сказанному, ангидридо-гидратъ пріобрѣтетъ, слѣдовательно, или характеръ алкогольнаго ангидрида, или характеръ ангидрида кислотнаго, или характеры—сложно-эфирный, кетонный, альдегидный, или, наконецъ, будетъ обладать смѣшаннымъ характеромъ.

Такимъ образомъ химическій характеръ каждаго ангидридо-гидрата долженъ слагаться, *по крайней мѣрѣ* изъ двухъ—изъ характера, свойственнаго одному изъ разрядовъ гидратныхъ тѣлъ и характера, принадлежащаго одному изъ разрядовъ веществъ ангидридныхъ; но возможна, разумѣется, и большая смѣшанность характера: въ одной частицѣ ангидридо-гидратной могутъ быть соединены и характеры различныхъ гидратовъ, и характеры различныхъ ангидридовъ: мыслимо, напр. что ангидридо-гидратъ, по однимъ отношеніямъ, будетъ походить на алкоголи, потому что содержитъ алкогольные водяные остатки, по другимъ—на кислоты, потому что въ частицѣ есть группа $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, по третьимъ—на альдегиды, потому что въ немъ заключается группа (CHO), непосредственно соединенная

съ углемъ другихъ группъ и т. д. Три упомянутые характера должны быть соединены напр. въ частицѣ

$$\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ CO \end{matrix}\right\} O \\ CH(HO) \\ CHO \end{matrix}\right.$$

, если только она способна существовать.

Далѣе, ангидридо-гидраты, какъ и ангидриды, могутъ представлять или цѣльныя частицы, гдѣ всѣ паи угля соединены между собою непосредственно, или—частицы, гдѣ простые радикалы связаны только помощію паевъ кислорода (ср. § 205). Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, имъ, какъ и нецѣльнымъ частицамъ ангидридовъ, будетъ принадлежать способность распадаться на болѣе простыя тѣла, при помощи воды или другихъ частицъ, которыхъ элементы послужатъ для дополненія—для превращенія въ частицы—группъ, составлявшихъ, при помощи связующихъ паевъ кислорода, частицу ангидридо-гидрата.—

Понятно, что при безконечномъ разнообразіи химическаго строенія и химическаго характера ангидридо-гидратовъ, при постепенности переходовъ въ этомъ характерѣ и при сравнительно-малой изслѣдованности этихъ веществъ, трудно и безполезно подвергать ихъ строгой классификаціи, а описывать сполна и особо каждую ихъ группу—совершенно невозможно.—При изслѣдованіи и номенклатурѣ этихъ веществъ, обыкновенно обращали вниманіе на одну, болѣе выдающуюся сторону свойствъ; такимъ образомъ, одни изъ ангидридо-гидратовъ называютъ кислотами, другіе—алкоголями, третьи—альдегидами, четвертые—сложными эфирами. Согласно тому, придется и здѣсь ограничиться указаніемъ на главныя черты *ангидридо-гидратовъ алкогольныхъ*, *кислотныхъ*, *альдегидныхъ* и *сложно-эфирныхъ*. Но при этомъ читатель пусть ставитъ на первомъ планѣ тѣ общія отношенія ихъ, которыя изложены въ этомъ параграфѣ.—

а) Ангидридо-гидраты алкогольные.

239. Въ простѣйшемъ изъ случаевъ, сюда относящихся, часть воднаго водорода въ многоатомномъ алкоголѣ замѣщена одноатомными алкогольными радика-

лами (ср. §§ 147, 148 и 212), а сохранившіеся водяные остатки еще придаютъ веществу характеръ алкоголя большей или меньшей атомности.—Примѣрами могутъ служить: *эфилинъ гликола* $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_4 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$, *эфилинъ* и *діэфилинъ глицерина* $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O_2 \end{matrix}$ и $\left.\begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O \end{matrix}$, *дву-эфилъ-маннитъ* и проч. и проч. Такія соединенія могутъ вообще происходить общими способами образованія сложныхъ эфировъ, напр.—дѣйствіемъ іодангидридовъ алкоголей одноатомныхъ на многоатомные алкоголи или на ихъ металлическія производныя,—дѣйствіемъ галоидангидридовъ многоатомныхъ алкоголей на металлическія производныя алкоголей одноатомныхъ и т. п. Иногда эти ангидридо-гидраты находятся готовыми и въ природѣ (см. § 147).—

Далѣе является возможность неопредѣленнаго скопленія многоатомныхъ радикаловъ въ частицѣ ангидридогидратной; таковы такъ-называемые *поли-эфиленные алкоголи*, представляющіе неполные, болѣе или менѣе сложные ангидриды эфил-гликола (Wurtz, Lourenço), и *поли-глицеринныя* производныя. Что касается первыхъ, то, обозначая $C_2H_4 = R''$, получится слѣдующій рядъ двуатомныхъ группъ:

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ R'' \end{matrix}\right\} O \; , \quad \left.\begin{matrix} R'' \\ R'' \\ R'' \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \; , \quad \left.\begin{matrix} R'' \\ R'' \\ R'' \\ R'' \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix} \text{ и т. д..... вообще—} [R''_n O_{n-1}]''$$

Каждая изъ этихъ группъ, въ соединеніи съ водяными остатками, представитъ двуатомное алкогольное вещество, способное давать, какъ всѣ алкоголи, рядъ опредѣленныхъ производныхъ, и могущее распасться на частицы, содержащія радикалъ эфиленъ одинъ только разъ. Образованіе поли-эфиленныхъ алкоголей, представляющихъ густоватыя жидкости, тѣмъ менѣе летучія, чѣмъ сложнѣе ихъ частица—имѣетъ мѣсто при соединеніи воды или эфил-гликола съ окисью эфилена, и при

30*

дѣйствіи бромистаго эфилена на гликолъ.

Степень усложненія поли-алкоголя опредѣляется количествомъ взаимнодѣйствующихъ частицъ, обыкновенно же, въ этихъ реакціяхъ, происходитъ сразу цѣлый рядъ поли-эфиленныхъ алкоголей различной сложности;—вообще:

$$(C_2H_4O)n+H_2O=\left.\begin{matrix}[(C_2H_4)nOn\text{-}1]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

или

$$(C_2H_4O)n+\left.\begin{matrix}C_2H_4 \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2=\left.\begin{matrix}[(C_2H_4)n+1On]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

или

$$\left(\left.\begin{matrix}C_2H_4 \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)n+(C_2H_4Br_2)n\text{-}1=\left.\begin{matrix}[(C_2H_4)_{2n-1}O_{2n-2}]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2+(HBr)_{2n-2}\ .$$

Всѣ поли-эфиленные алкоголи, хотя они и не получены изъ гликола прямою потерею воды, очевидно представляютъ n частицъ гликола безъ n—1 частицъ воды.—

При окисленіи, вещества эти могутъ вымѣнивать, болѣе или менѣе, свой водородъ на кислородъ и производить ангидридо-гидратныя кислоты: изъ дву-эфиленнаго и три-эфиленнаго алкоголя получены напр. дигликоловая и эфилено-дигликоловая кислоты (Wurtz):

$$\left.\begin{matrix}H \\ C_2H_2O \\ C_2H_2O \\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O \\ O \\ O\end{matrix} \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix}H \\ C_2H_4 \\ C_2H_2O \\ C_2H_2O \\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O \\ O \\ O \\ O\end{matrix}$$

Подобное же образованіе болѣе и болѣе сложныхъ ангидридо-гидратовъ достигнуто для глицерина, посредствомъ насыщенія его хлороводородомъ и нагрѣванія, или посредствомъ соединенія производныхъ глицида (см. ниже) съ глицериномъ.—Общій законъ образованія будетъ здѣсь тотъ же, какъ и для поли-эфиленныхъ алкоголей, но атомность поли-глицеринныхъ производныхъ должна, очевидно, увеличиваться по мѣрѣ усложненія.—Для образованія поли-алкоголя изъ n частицъ глицерина должно выдѣлиться n—1 частицъ воды, а такъ какъ каждая частица глицерина содержитъ три водяныхъ остат-

ка, и такъ какъ для образованія каждой частицы воды потребляется два водяныхъ остатка, то атомность полиглицериннаго производнаго (количество содержащихся въ немъ водяныхъ остатковъ), заключающаго n разъ радикалъ C_3H_5, будетъ:

$$3n - 2(n-1) = n + 2 .$$

Подобныя же усложненія—и еще съ большимъ разнообразіемъ—возможны, безъ сомнѣнія, и для алкоголей высшей атомности, но содержаніе ихъ въ этомъ отношеніи весьма мало изслѣдовано (см. ниже). Почти излишне прибавлять, что кромѣ поли-алкогольныхъ производныхъ, содержащихъ большее или меньшее число разъ одинъ и тотъ же радикалъ, возможны и такія, гдѣ радикалы эти различны.—Напр., при нагрѣваніи глицерина съ альдегидами (уксуснымъ, валеріановымъ, бензойнымъ, происходятъ, съ выдѣленіемъ воды, соедине-

нія состава $C_3H_5\left\{\begin{matrix}H \\ \\ R''\end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix}O \\ O_2\end{matrix}\right.$ гдѣ R'' представляетъ углеводородную часть альдегидной чистицы (C_2H_4—для уксуснаго альдегида и т. д). Соединенія эти получили названіе *ацетоглицерала*, *валероглицерала*, *бензоглицерала*, (Гарничъ-Гарницкій и Меньшуткинъ).

240. Хотя случаи образованія ангидридо-гидратовъ изъ алкоголей высшей атомности и остаются неизслѣдованными, но за то есть не мало примѣровъ обратнаго превращенія: нѣкоторыя вещества, находящіяся въ природѣ—и преимущественно, весьма распространенныя въ растеніяхъ—обладаютъ свойствомъ, присоединяя воду подъ извѣстными условіями, распадаться и производить сахаристые алкоголи, къ которымъ, слѣдовательно, онѣ относятся какъ ангидриды. Имѣя способность, въ то же время, давать съ растворами нѣкоторыхъ солей металлическія производныя, а съ кислотами образовать сложно-эфирныя производныя, (*) вещества

Сахаристые поли-алкогольные ангидридо-гидраты.

(*) Уксуснокислыя сложно-эфирныя производныя легко происходятъ, напр., при дѣйствіи на углеводы (крахмалъ, древесину и проч.) уксуснаго ангидрида (Schützenberger.)

эти, очевидно, содержатъ водяные остатки, и являются такимъ образомъ, ангидридо-гидратными тѣлами (ср. § 152). Однѣ изъ этихъ веществъ, нерастворимыя до тѣхъ поръ, пока онѣ не подверглись измѣненію, ни въ водѣ, ни въ большинствѣ другихъ реагентовъ, составляютъ твердый скелетъ растительныхъ тканей, вообще находясь въ нихъ въ организованной формѣ,—образуя стѣнки клѣточекъ, и отлагаясь въ клѣточкахъ и между клѣточками. Вещества эти называются *древесинными*. Соединяются ли подъ этимъ имянемъ дѣйствительно много химическихъ видовъ (*целлюлозъ*, *парацеллюлозъ*, *фиброзъ*, *вазкулозъ*, *кутинъ*), какъ думаютъ нѣкоторые (Fremy), или будетъ это одно и то же вещество (*древесина, целлюлозъ*), получившее различное механическое сложеніе—вопросъ еще нерѣшенный. Собственно такъ называемый целлюлозъ растворяется легко въ амміакальномъ растворѣ окиси мѣди (Schweizer), а нѣкоторыя изъ видоизмѣненій, отъ него отличаемыхъ, не растворяются въ этомъ реагентѣ вовсе или растворяются очень трудно (Fremy). Такое измѣненіе растворимости едва-ли однако достаточно для полнаго различенія веществъ, какъ самостоятельныхъ видовъ.—Къ древесинѣ стоитъ близко, по нерастворимости и другимъ свойствамъ, *туницинъ* (C. Schmidt, Berthelot), интересный по нахожденію своему въ животномъ царствѣ,—составляющій покровы многихъ асцидій или туникатовъ (Tunicata).—

Другая группа тѣлъ, сюда относящихся, будутъ вещества *крахмалистыя* и *камедистыя*. Къ числу первыхъ относятъ *крахмалъ*, *лихенинъ*, *инулинъ*, *гликогенъ*, *парамилонъ*. Крахмалъ (Amylum, amidon), собственно такъ называемый, отлагается въ различныхъ частяхъ многихъ растеній—въ зернѣ (преимущественно у злаковъ), клубняхъ картофеля и проч., а иногда—въ корняхъ и стебляхъ. Онъ является обыкновенно, въ видѣ зернышекъ болѣе или менѣе мелкихъ, и составляетъ питательный запасъ растеній. Въ холодной водѣ и алкоголѣ крахмалъ не измѣняется; въ горячей водѣ, а также и въ холодной—при пособіи растиранія или нѣкоторыхъ реагентовъ— онъ разбухаетъ, образуя крахмальный клей-

стеръ; при нагрѣваніи до 100°, переходитъ въ растворимое видоизмѣненіе, а при 160°—въ декстринъ см. ниже); различные реагенты тоже могутъ превращать его: сначала—въ растворимое видоизмѣненіе, потомъ—въ декстринъ, и наконецъ—въ декстрозъ. Съ іодомъ крахмалъ даетъ темносинее окрашеніе. *Лихениномъ* называется крахмалистое вещество, способное разбухать въ холодной водѣ, а съ горячей образовать слизистый растворъ, и находящееся во многихъ поростахъ. *Инулинъ (геленинъ)* встрѣчается въ корняхъ многихъ растеній (Jnula, цихорія, георгинъ и проч.). Въ холодной водѣ онъ разбухаетъ, въ горячей—легко растворяется; растворъ вращаетъ плоскость поляризацій влѣво. *Гликогенъ* походитъ на инулинъ, но находится въ печени (Cl. Bernard) и въ плацентѣ человѣка и другихъ высшихъ животныхъ. *Парамилонъ* открытъ въ одной породѣ инфузорій (Euglena viridis); онъ не растворимъ въ водѣ, но растворяется въ щелочахъ.

Именемъ камедистыхъ веществъ называютъ вообще тѣла весьма распространенныя въ растительномъ царствѣ, въ сухомъ видѣ представляющія безформенныя прозрачныя хрупкія массы, съ водою разбухающія въ студенистую слизь, какъ напр. *бассоринъ*, *трагантъ*, *вишневая камедь*, или дающія клейкій растворъ, какъ напр. *аравійская камедь* (изъ разныхъ породъ акацій) и проч. Послѣднія двѣ камеди, по нѣкоторымъ наблюденіямъ, суть известковыя соли особыхъ слабыхъ кислотъ *камедной* (ac. gummique) и *метакамедной* (ac. metagummique), легко превращаемыхъ одна въ другую. Къ числу камедей причисляютъ еще вещество, образующееся, вмѣстѣ съ маннитомъ, при слизевомъ броженіи (см. § 155), и *декстринъ*—продуктъ превращенія крахмала. Послѣднее тѣло, встрѣчающееся, по видимому, и въ растеніяхъ, сильно вращаетъ плоскость поляризаціи вправо.

Къ числу *собственно-сахаристыхъ* ангидридо-гидратовъ принадлежатъ: *сахарозъ* (обыкновенный или тростниковый сахаръ), *лактозъ* (молочный сахаръ), *мелитозъ*, *мелезитозъ*, *трегалозъ (микозъ)*. Вещества эти, находящіяся готовыми въ природѣ, вообще растворимы болѣе

или менѣе легко, способны кристаллизоваться, и всѣ вращаютъ, въ различной степени, плоскость поляризаціи вправо. Сахарозъ, кромѣ сахарнаго тростника, сахарнаго клена и свекловицы, содержится еще во множествѣ растеній, то въ стебляхъ (у многихъ злаковъ), то въ клубняхъ, то въ плодахъ—преимущественно въ недозрѣлыхъ и проч.; лактозъ отысканъ только въ молокѣ млекопитающихъ. О нахожденіи мелитоза и мелезитоза было говорено выше (§ 154), а трегалозъ найденъ Berthelot) въ такъ называемой *трегалъ* (особой восточной маннѣ, происходящей, какъ полагаютъ, отъ какого-то растенія рода Echinops)—и въ спорыньѣ (Wiggers, Mitscherlich).—

241. По отсутствію рѣзкихъ химическихъ свойствъ и по распространенію въ растеніяхъ, всѣ упомянутыя вещества—древесинныя, крахмалистыя, камедистыя и сахаристыя—называютъ иногда *индифферентными растительными*—или также *индифферентными безазотными* веществами, а по эмпирическому составу, даютъ имъ, вмѣстѣ съ глюкозами и нѣкоторыми другими сахарами (см. ниже въ этомъ §), имя *углеводовъ* (Kolenhydrate). Въ самомъ дѣлѣ, во всѣхъ этихъ тѣлахъ, число паевъ водорода вдвое болѣе, чѣмъ кислорода, такъ что онѣ представляютъ какъ бы соединенія угля съ водою.—Вѣсъ частицы ангидридо-гидратныхъ углеводовъ вообще мало извѣстенъ. Для сахаристыхъ ангидридогидратовъ, освобожденныхъ отъ кристаллизаціонной воды, анализъ даетъ одинъ и тотъ же составъ $C_{12}H_{22}O_{11}$, и при аналогіи ихъ свойствъ и распаденій, можно полагать, что сахары эти дѣйствительно всѣ между собою изомерны или метамерны, а не полимерны. Дѣйствительно, всѣ они распадаются—одни легче, другіе труднѣе, при дѣйствіи разведенныхъ минеральныхъ кислотъ и нагрѣваніи, а сахарозъ также при дѣйствіи дрожжеваго настоя)—согласно уравненію:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \quad .$$

Два члена второй половины этаго уравненія различны (изомерны между собою) для различныхъ сахарис-

тыхъ ангидридо-гидратовъ: для сахароза, это будетъ превращенный сахаръ (смѣсь частичныхъ количествъ декстроза и левюлоза), для мелитоза—*эйкалинъ* и глюкоза (вѣроятно декстрозъ), для лактоза—галактозъ, для мелезитоза и трегалоза, кажется,—декстрозѣ (см. § 154). Интересно, что для сахароза, соотвѣтствующее распаденіе имѣетъ мѣсто и при нагрѣваніи до 160° (Gelis) безъ воды; тогда происходятъ изъ него декстрозъ и левюлозанъ $C_6H_{10}O_5$ (см. § 154). Крахмалистыя, камедистыя и древесинныя вещества отвѣчаютъ большею частію простѣйшей формулѣ $C_6H_{10}O_5$, но частицы ихъ, безъ сомнѣнія—и, можетъ быть, значительно—сложнѣе. На это указываютъ ихъ превращенія: инулинъ, при дѣйствіи кислотъ, можетъ давать левюлозъ, а декстринъ и гликогенъ—декстрозъ, такъ что частицы этихъ крахмалистыхъ ангидридо-гидратовъ будутъ, вѣроятно, соотвѣтствовать, по крайней мѣрѣ, формулѣ $C_{12}H_{20}O_{10}$. Крахмалъ, подъ вліяніемъ діастаза (см. § 155), панкреатическаго сока, слюны и проч., даетъ въ свой чередъ, присоединяя воду, декстринъ и декстрозъ, такъ что для него становится вѣроятной частичная формула $C_{18}H_{30}O_{15}$. Превращеніе крахмала (происходящее при нагрѣваніи до 150° безъ воды) въ декстринъ явилось бы, въ такомъ случаѣ, простымъ распаденіемъ его частицы на трое. Древесина представляетъ, быть можетъ, случай еще большаго усложненія: при дѣйствіи нѣкоторыхъ реагентовъ (сѣрной кислоты, хлористаго цинка и проч.), изъ нея можетъ происходить сначала крахмало-подобное—, потомъ декстрино-подобное вещество, наконецъ—какая-то глюкоза.

Всѣ вещества, о которыхъ идетъ здѣсь рѣчь, довольно легко окисляются, но—труднѣе, чѣмъ глюкозы. Продукты ихъ окисленія тѣ же, какъ и этихъ послѣднихъ: съ азотной кислотой, однѣ изъ нихъ тоже даютъ только щавелевую и сахарную кислоты, другіе—еще и слизевую кислоту (ср. §§ 154, 186 и 198). Виннокаменныя кислоты могутъ также происходить изъ нихъ при окисленіи (ср. § 194). Къ числу сахаровъ принадлежатъ еще нѣкоторыя тѣла состава $C_6H_{12}O_6$: *сорбинъ*, добытый изъ сока ягодъ рябины (Pelouze), *инозитъ*,

найденный въ мускулахъ сердца (Scherer), въ легкихъ, почкахъ, селезенкѣ, печени (Cloetta), мозгѣ (Müller), и въ незрѣлыхъ турецкихъ бобахъ (Vohl),—*эйкалинъ* и различныя глюкозоподобныя вещества разнаго происхожденія. Натура этихъ веществъ вообще не достаточно извѣстна.—

Общая характеристика образованія ангидридовъ полныхъ и неполныхъ. Глицидъ и его аналоги.

242. Когда частица гидратнаго вещества содержитъ два водяныхъ остатка, то становится возможнымъ (ср. §§ 210 и 229) выдѣленіе воды изъ *одной* частицы этаго вещества. Та же возможность существуетъ, разумѣется, для гидратовъ болѣе чѣмъ двуатомныхъ, но происходящее вещество можетъ тогда еще заключать водяные остатки и являться ангидридо-гидратомъ. Наконецъ, поли-соединенія ангидридо-гидратныя тоже могутъ выдѣлять воду изъ одной своей частицы, если содержатъ для того достаточно водяныхъ остатковъ, и тоже могутъ, если не всѣ эти остатки выдѣлятся, производить новые ангидридо-гидраты.—Говоря вообще, изъ *одной* частицы всѣхъ гидратовъ многоатомныхъ, представляющихъ цѣльныя или нецѣльныя частицы, могутъ выдѣляться, на счетъ ихъ водяныхъ остатковъ (прямымъ или косвеннымъ путемъ), элементы воды, при чемъ изъ n (HO), бывшихъ въ частицѣ, выдѣляется $n/2$ (H_2O), а $n/2$ паевъ кислорода остаются соединенными въ происходящей новой частицѣ, содержащей то же количество угля, какое было въ гидратѣ. Изъ гидрата *четноатомнаго*, при такомъ превращеніи, могутъ уйти всѣ водяные остатки, и получится ангидридъ, но могутъ выдѣлиться также, изъ одной частицы (за исключеніемъ частицы дигидратовъ), не всѣ водяные остатки; тогда произойдетъ ангидридо-гидратъ. Изъ одной частицы *нечетноатомнаго* гидрата (за исключеніемъ одноатомныхъ) могутъ выдѣлиться, въ видѣ элементовъ воды, большее или меньшее число водяныхъ остатковъ, но такъ какъ въ частицѣ долженъ сохраниться хотя одинъ такой остатокъ, то произойдетъ всегда ангидридо-гидратъ.—

Независимо отъ такихъ превращеній одной частицы гидратовъ, всѣ гидраты съ цѣльными или нецѣльными

частицами могутъ выдѣлять воду изъ нѣсколькихъ частицъ сразу; тогда кислородъ связываетъ остатки частицъ, и происходитъ болѣе сложная частица, заключающая весь углеродъ, который былъ въ частицахъ вступившихъ въ реакцію. Изъ n частицъ гидрата при этомъ выдѣляется, по меньшей мѣрѣ, n—1 частицъ воды, и въ самомъ дѣлѣ, для связи n группъ, надо, по крайней мѣрѣ, n—1 паевъ кислорода. Выдѣленіе большаго чѣмъ n—1 количества частицъ воды здѣсь тоже возможно, если въ реакціи учавствовали частицы гидратовъ многоатомныхъ, между тѣмъ какъ для частицъ одноатомныхъ гидратовъ возможенъ только одинъ случай —

$$2\left(\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\Big\}O\right) - H_2O = \begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\Big\}O \quad .$$

Результатомъ выдѣленія воды изъ нѣсколькихъ частицъ гидратнаго вещества, можетъ быть тоже или образованіе ангидрида—если ушли всѣ водяные остатки, или—ангидридо-гидрата—если часть водяныхъ остатковъ еще сохранилась въ новой усложненной частицѣ. Объ ангидридо-гидратныхъ полисоединеніяхъ было говорено выше, что же касается до ангидридо-гидратовъ, происходящихъ изъ одной частицы гидратнаго вещества, то онѣ вообще мало изслѣдованы, но, по видимому, всѣ алкоголи высшей атомности способны образовать легко или ихъ самихъ, или ихъ ближайшія производныя. Такъ, для глицерина, извѣстенъ цѣлый рядъ веществъ, представляющій замѣщенныя производныя такъ-называемаго *глицида* $C_3H_6O_2$ = вѣроятно $\begin{matrix}(C_3H_5)'''O\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\Big\}O_3 - H_2O$, неизвѣстнаго въ видѣ самостоятельной частицы (Reboul). Сюда относятся: *эпихлоргидринъ* или *хлорангидридъ глицида* C_3H_5OCl, *эфилинъ глицида* $\begin{matrix}(C_3H_5)'''O\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O$ и проч. Всѣ эти вещества могутъ быть получаемы потерею HCl изъ соотвѣтствующихъ неполныхъ, простыхъ или за-

мѣщенныхъ хлорангидридовъ глицерина, дѣйствіемъ ѣдкаго кали; напр.

$$\overset{\text{дихлоргидринъ.}}{\left.\begin{matrix} C_3H_5Cl_2 \\ H \end{matrix}\right\} O} - HCl = \overset{\text{эпихлоргидринъ.}}{C_3H_5OCl}$$

$$\overset{\text{эфилъ-хлоргидринъ.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_5Cl \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}} - HCl = \left.\begin{matrix} (C_2H_5)O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \text{ и проч.}$$

Производныя эти изомерны съ производными пропіоновой кислоты: эпихлоргидринъ—съ хлористымъ пропіониломъ, эфил-глицидъ—съ пропіонокислымъ эфиломъ, и эта изомерія, очевидно, указываетъ, что въ глицидныхъ производныхъ, хлоръ и замѣщенный водяной остатокъ связаны непосредственно *не* съ окисленнымъ углемъ. Съ другой стороны, способность къ прямому соединенію, которою эти вещества обладаютъ не смотря на то, что онѣ по всей вѣроятности предѣльны—напоминаетъ альдегиды и, быть можетъ, указываетъ на присутствіе въ нихъ группы CHO.—Въ самомъ дѣлѣ, эпихлоргидринъ можетъ давать съ хлороводородомъ дихлоргидринъ, съ эфильнымъ алкоголемъ—эфил-хлоргидринъ и проч.

$$C_3H_5OCl + HCl = \left.\begin{matrix} C_3H_5Cl_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

$$C_3H_5OCl + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_5Cl \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ и проч.}$$

Стоитъ замѣтить, что глицеринные ангидриды являются совершенными аналогами ангидридовъ фосфорной кислоты:

глицеринъ.	диглицеринъ.	глицидъ.	фиръ глицерина.
$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$	$\begin{matrix} H_2 \\ C_3H_5 \\ C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix} \begin{matrix} O_2 \\ O \\ O_2 \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} (C_3H_5)'''O \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} O_3$

ортофосфорная кислота.	пирофосфорная кислота.	метафосфорная кислота.	фосфорный ангидридъ.
$\left.\begin{matrix} PO \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$	$\begin{matrix} H_2 \\ PO \\ PO \\ H_2 \end{matrix} \begin{matrix} O_2 \\ O \\ O_2 \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} PO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$	P_2O_3 .

Для диглицерина, въ свой чередъ, извѣстенъ ангидридъ, происходящій потерею воды безъ усложненія (Lourenço) и называемый *диглицидомъ:*

$$\begin{matrix} H_2 \\ C_3H_5 \\ H_3C_5 \\ H_2 \end{matrix} \begin{matrix} O_2 \\ O \\ O_2 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} H \\ C_3H_5 \\ C_3H_5 \\ H \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O_2 \\ O \end{matrix} \quad ;$$

для триглицерина, можетъ существовать *триглицидъ* и. т. д.

Образованіе ангидридо-гидратовъ, потерею воды изъ одной частицы, извѣстно и для высшихъ алкоголей. Такъ, для маннита извѣстны *маннитанъ* и *маннидъ* (Berthelot):

$$C_6H_{14}O_6 - H_2O = \underset{\text{маннитанъ.}}{C_6H_{12}O^5}$$

$$C_6H_{14}O_6 - 2H_2O = \underset{\text{маннидъ.}}{C_6H_{10}O_4}$$

Подобнымъ же образомъ, потерею одной частицы воды, происходятъ: изъ дульцита—*дульцитанъ*, изъ декстроза *гликозанъ*, изъ левюлоза—*левюлозанъ*. Вещества эти вообще могутъ быть получаемы нагрѣваніемъ соотвѣтствующихъ гидратовъ (ср. § 153). Сюда относятся, быть можетъ также, синтетически-полученный *метиленитанъ* и нѣкоторыя сахаристыя вещества углеводнаго состава, находящіяся въ природѣ: напр., *кверцитъ*, найденный

въ желудяхъ (Braconnot)—*пинитъ*, добытый изъ одной калифорнской сосны(Berthelot)—*изодульцитъ*, полученный распаденіемъ глюкозида кверцитрина (Hlasivetz и Pfaundler). Всѣ три послѣднія тѣла изомерны съ маннитаномъ и дульцитаномъ.—Вещества эти, содержа водяные остатки, разумѣется способны давать съ кислотами сложно-эфирныя соединенія.

б) Кислотные ангидридо-гидраты.

Поли-кислоты.

243. Случаи выдѣленія воды изъ кислотъ будутъ вполнѣ соотвѣтствовать такому же превращенію алкоголей, и ясно, что если реакція происходитъ надъ кислотой, содержащей одни кислотные водяные остатки, то и происходящій ангидридо-гидратъ будетъ содержать водяные остатки того же характера. Если же въ кислотѣ были водяные остатки алкогольные и кислотные (если атомность кислоты превосходила основность), то является возможность трехъ случаевъ: происходящій ангидридо-гидратъ будетъ содержать одни кислотные водяные остатки (будетъ кислотой)—если алкогольные остатки всѣ выдѣлились въ видѣ элементовъ воды—или онъ будетъ заключать одни алкогольные водяные остатки (будетъ алкоголемъ)—когда выдѣлились всѣ остатки кислотные—или, наконецъ, въ немъ будутъ находиться водяные остатки обоихъ характеровъ, и онъ представитъ кислоту, у которой атомность болѣе основности.—Такова теоретическая можность, но опыты еще не вполнѣ провѣрили ее.

Далѣе, выдѣленіе элементовъ воды можетъ происходить или на счетъ нѣсколькихъ частицъ кислоты, остатки которыхъ свяжутся кислородомъ—и это будетъ образованіе полисоединеній—или превращенію можетъ подвергнуться одна только частица кислоты.—Что касается перваго случая, то здѣсь, конечно, могутъ связываться кислородомъ или тожественные остатки кислотныхъ частицъ, или остатки, принадлежащіе частицамъ различныхъ кислотъ. Для кислотъ, несодержащихъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ, случаи образованія тѣхъ или другихъ ангидридо-гидратовъ остаются, впрочемъ, за недостаткомъ изслѣдованій, почти неизвѣстными.—По свидѣтельству

Schiff'a, нагрѣваніемъ можно, напр., получать изъ янтарной кислоты кислоту двуянтарную:

$$\left.\begin{array}{r} H \\ C_4H_4O_2 \\ C_4H_4O_2 \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \\ O \end{array} = 2(C_4H_6O_4) - H_2O \ .$$

Разумѣется мыслимы также подобные ангидридо-гидраты, гдѣ входитъ радикалъ одноосновной кислоты, напр:

$$\left.\begin{array}{l} R' \\ R'' \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \qquad \left.\begin{array}{l} R' \\ R''' \\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O_2 \end{array} \qquad \left.\begin{array}{l} R'_2 \\ R''' \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O_2 \\ O \end{array} \text{ и проч.} \quad ,$$

или—такіе, гдѣ учавствуютъ только радикалы кислотъ значительной основности, напр:

$$\left.\begin{array}{l} H \\ R'' \\ R''' \\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \\ O_2 \end{array} \ , \quad \left.\begin{array}{l} H_2 \\ R''' \\ R^{IV} \\ H_3 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O_2 \\ O \\ O_3 \end{array} \ , \quad \left.\begin{array}{l} H_2 \\ R''_2 \\ R^{IV} \\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O_2 \\ O_2 \\ O_2 \end{array} \text{ и проч. и проч.}$$

Болѣе склонности къ посредственному соединенію, помощію кислорода, является, по видимому, когда учавствуютъ въ реакціи радикалы обладающіе сродствомъ, принадлежащимъ гидрогенизированному углю (радикалы кислотъ, имѣющихъ атомность большую основности).—По крайней мѣрѣ, случаи такого рода больше были наблюдаемы. Такъ какъ, вообще, образованіе сложныхъ эфировъ—гдѣ всегда соединяются, посредствомъ кислорода, гидрогенизированный уголь съ углемъ окисленнымъ—происходитъ съ особенною легкостью, то и здѣсь, по видимому, по преимуществу образуются соединенія, удовлетворяющія этому условію. Таковы напр. будутъ случаи образованія ангидридо-гидратныхъ кислотъ *бензогликоловой* $\left.\begin{array}{l} C_7H_5O \\ \left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CO \end{array}\right. \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}$, *бензомолочной* $\left.\begin{array}{l} C_7H_5O \\ \left\{\begin{array}{l} C_2H_4 \\ CO \end{array}\right. \\ H \end{array}\right\} \begin{array}{l} O \\ O \end{array}$ и проч.

Кислоты эти могутъ быть легко приготовляемы, подобно сложнымъ эфирамъ, соотвѣтствующими двойными разложеніями: бензомолочная кислота получается, напр:,

нагрѣваніемъ молочной кислоты вмѣстѣ съ бензойной, или дѣйствіемъ хлористаго бензоила на молочную кислоту и т. п.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O+\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.=\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.+H_2O\ (Strecker)$$

$$C_7H_5Cl+\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.=\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.+HCl\ (Wislicenus)$$

Сюда же отнесутся кислоты, въ которыхъ алкогольный водородъ замѣщенъ ацетиломъ и т. п. (ср. § 234). Понятно, что такіе ангидридо-гидраты, при дѣйствіи щелочей, должны легко распадаться на соли тѣхъ кислотъ, которыхъ радикалы находились въ частицѣ, и это отчасти затрудняетъ ихъ полученіе. Въ самомъ дѣлѣ, особенно легко получаются сложные эфиры этихъ ангидридо-гидратовъ; напр.

хлоропропіоновый эфиръ. + эфило-янтарно-кислый калій. = янтарно-молочный эфиръ.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_4ClO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}\\K\end{matrix}\right\}O\end{matrix}=\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_4O\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\end{matrix}+KCl\ (Wurtz\ и\ Friede),$$

но замѣстить эфилъ водородомъ, дѣйствуя щелочью, и получить самый ангидридо-гидратъ неудается: соединеніе распадается при этомъ, производя алкоголь, молочнокислую соль и янтарнокислую соль.—

Далѣе извѣстны также случаи, гдѣ, повидимому, связыванію кислородомъ подвергаются алкогольные стороны радикаловъ такихъ кислотъ, у которыхъ атомность больше основности. Сюда, вѣроятно, относится напр. кислота

дигликоловая, которой строеніе, судя по ея двуосновности, должно быть:

$$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ CO \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} CH_2 \\ CH_2 \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}$$

Интересно, что вещество это (метамерное съ яблочной кислотой) можетъ образоваться окисленіемъ соотвѣтствующаго поли-алкоголя (ср. § 241), и кажется также—дѣйствіемъ хлороуксусной кислоты на азотнокислое серебро (Несчастливцевъ).—Величина основности и подробное строеніе частицы *двумолочной* кислоты (безводной молочной кислоты Pelouze'а) $\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ C_3H_4O \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} C_3H_4O \\ H \end{array}\right\} O \end{array}$ и *двувиннокаменной* кислоты (Schiff), получаемыхъ нагрѣваніемъ, остается неизвѣстнымъ, но существованіе ихъ указываетъ прилагаемость общихъ законовъ къ кислотамъ.—

Существуетъ однако одно вещество, представляющее, по видимому, *ангидридо-гидратъ*, но по составу, какой ему приписываютъ, являющееся загадкой—это кислота *гидракриловая* $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Beilstein), происходящая легкимъ вліяніемъ окиси серебра и воды на видоизмѣненіе іодопропіоновой кислоты, получаемое изъ кислоты глицериновой дѣйствіемъ PJ_2. Гидракриловая кислота, при нагрѣваніи ея солей, даетъ акриловую кислоту ($C_{12}H_{22}O_{11}-3H_2O=4C_3H_4O_2$), а при продолжительномъ кипяченіи съ окисью серебра или со щелочами—молочную кислоту $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O=4C_3H_6O_3$. Послѣднее уравненіе ясно указываетъ, что гидракриловая кислота относится къ молочной какъ поликислота, но для того, чтобы остатки четырехъ частицъ молочной кислоты связались кислородомъ нужно выдѣленіе изъ нихъ не одной—а, по крайней мѣрѣ, трѣхъ частицъ воды (ср. § 239), и должна бы произойти двуосновная кис-

лота, между тѣмъ какъ соли гидракриловой кислоты, напр. серебряная, заключаютъ три пая металла. Аномалія эта объясняется быть можетъ тѣмъ, что сама гидракриловая кислота есть ни что иное, какъ рыхлое соединеніе одной частицы двумолочной кислоты, содержащей одинъ кислородный водяной остатокъ съ 2-мя частицами кислоты молочной: $C_6H_{10}O_5 + 2C_3H_6O_3 = C_{12}H_{22}O_{11}$.—

Что̀ для тѣлъ, о которыхъ говорится въ этомъ параграфѣ, видна теоретическая возможность существованія многочисленныхъ случаевъ изомеріи—это ясно само собою. Такъ напр. мыслимы два бензойномолочныхъ ангидридо-гидрата, одинъ съ кислотнымъ—, другой съ алкогольнымъ водянымъ остаткомъ:

$$\left.\begin{array}{l} C_7H_5O \\ C_2H_4 \end{array}\right\}O \quad \left.\begin{array}{l} CO \\ H \end{array}\right\}O \qquad \text{и} \qquad \left.\begin{array}{l} C_7H_5O \\ CO \end{array}\right\}O \quad \left.\begin{array}{l} C_2H_4 \\ H \end{array}\right\}O \ ;$$

а дигликоловыхъ ангидридо-гидратовъ должно бы существовать три: одинъ двуосновный,—другой двуатомный одноосновный,—третій гдѣ оба водяные остатки имѣютъ алкогольный характеръ:

$$\left.\begin{array}{l} H \\ CO \end{array}\right\}O \ \left.\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array}\right\}O \ \left.\begin{array}{l} CO \\ H \end{array}\right\}O \ , \quad \left.\begin{array}{l} H \\ CO \end{array}\right\}O \ \left.\begin{array}{l} CH_2 \\ CO \end{array}\right\}O \ \left.\begin{array}{l} CH_2 \\ H_2 \end{array}\right\}O \quad \text{и} \quad \left.\begin{array}{l} H \\ CH_2 \end{array}\right\}O \ \left.\begin{array}{l} CO \\ CO \end{array}\right\}O \ \left.\begin{array}{l} CH_2 \\ H \end{array}\right\}O$$

Кислотные ангидридо-гидраты съ цѣльными частицами.

244. Каждый гидратъ, представляющій цѣльную частицу и содержащій кислородъ въ простомъ радикалѣ—кислородъ, соединенный съ углемъ обѣими единицами сродства—можетъ быть разсматриваемъ, какъ ангидридо-гидратъ. Въ этомъ смыслѣ всѣ кислоты являлись бы ангидридо-гидратами, и дѣйствительно мыслимо происхожденіе ихъ потерею воды. Напр, формулы уксусной,

щавелевой и другихъ кислотъ могутъ быть произведены такимъ образомъ отъ особыхъ гидратовъ:

$$\left.\begin{cases} CH_3 \\ C \\ \quad H^3 \end{cases}\right\} O_3 \quad - \quad H_2O \quad = \quad \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ \quad H \end{cases} \Big\} O$$

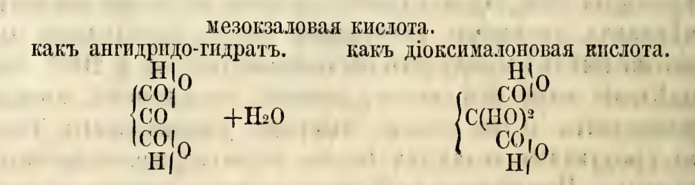
$$\left.\begin{matrix} H_3\} O_3 \\ \begin{cases} C \\ C \end{cases} \\ H_3\} O_3 \end{matrix}\right. \quad - \quad 2H_2O \quad = \quad \left.\begin{matrix} H\} O \\ \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} \\ H\} O \end{matrix}\right. \quad \text{и проч.}$$

Но фактовъ, оправдывающихъ такое воззрѣніе, неизвѣстно, и, по отдѣленіи въ особую группу, подъ названіемъ кислотъ или гидратовъ съ окси-углеводородными радикалами, всѣхъ тѣхъ веществъ, гдѣ *весь радикальный* кислородъ частицы помѣщенъ въ группахъ $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ —причислены здѣсь къ ангидридо-гидратамъ тѣ только вещества съ цѣльными частицами, которыя, незаключая группъ $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$, содержатъ кислородъ въ простомъ радикалѣ, или—тѣ, въ которыхъ есть радикальный кислородъ сверхъ находящагося въ группахъ $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ (ср. § 162). Кислыя свойства будутъ, разумѣется, принадлежать только ангидридо-гидратамъ этаго послѣдняго разряда. Сюда, вообще, какъ и у алкоголей, могутъ отнестись нѣкоторыя тѣла, происходящія потерею воды изъ кислотъ, имѣющихъ атомность неменьшую трехъ; необходимо однако же имѣть въ виду и то обстоятельство (см. § 200), что выдѣленіе воды изъ кислотъ можетъ, повидимому, иногда происходить и на счетъ водорода радикальнаго, такъ что продуктами являются новыя не ангидридо-гидратныя кислоты.—Примѣромъ ангидридо-гидрата, происходящаго отъ одной частицы кислоты, прямою потерею воды при нагрѣваніи, могутъ служить два видоизмѣненія такъ называемаго (неправильно) *ангидрида виннокаменнаго* $C_4H_4O_5$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 \quad - \quad H_2O \quad = \quad \left.\begin{matrix} C_4H_2O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Одно изъ этихъ видоизмѣненій, называемое *растворимымъ* или *тартреловой* кислотой можетъ давать соли и расплывается на воздухѣ, другое, получаемое болѣе продолжительнымъ и сильнымъ нагрѣваніемъ, не растворяется ни въ водѣ, ни въ алкоголѣ. Быть можетъ, отличіе ихъ состоитъ именно въ томъ, что въ первомъ содержатся кислотные—,а во второмъ—одни алкогольные водяные остатки. Кромѣ того, извѣстно нѣсколько кислыхъ веществъ, которыя хотя не получаются прямо, потерею воды, изъ гидратовъ, но по отношенію между количествомъ кислорода въ нихъ содержащагося и ихъ основностью, должны быть причислены къ ангидридо-гидратамъ. Быть можетъ, нѣкоторыя изъ нихъ, мало изслѣдованныя, были уже упомянуты между кислотами (см. §§ 181 и 195). Къ нимъ отнесется и пирослизевая кислота, если въ ней, какъ думаютъ нѣкоторые, находится только одинъ водяной остатокъ. Далѣе, сюда будутъ принадлежать, вѣроятно, кислоты *мезокзаловая*, *аконовая* и *меллитовая*.

Мезокзаловая кислота $C_3H_2O_5+H_2O$ или, быть можетъ, $C_3H_4O_6$, происходящая особыми превращеніями аллоксана (азотистаго соединенія одного изъ замѣщенныхъ карбамидовъ) двуосновна и будетъ ангидридо-гидратомъ, если для нея справедлива первая формула, предполагающая присутствіе кристаллизаціонной воды (сохраняющейся, впрочемъ, и въ большинствѣ ея солей).—При второй формулѣ, она можетъ считаться четырехатомной двуосновной (*діоксималоновой*) кислотой (Deichsel)



Продолжительнымъ дѣйствіемъ амальгамы натрія, мезокзаловая кислота переходитъ въ тартроновую (см. § 191).

Аконовая кислота $C_5H_4O_4$ непредѣльна, одноосновна и содержитъ, слѣдовательно, кислородъ сверхъ находящагося въ группѣ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$; она происходитъ (Kekulé)

выдѣленіемъ бромистаго натрія при кипяченіи растворовъ натронной соли кислоты ита-двубромопировиннокаменной (см. § 202):

$$C_5H_4Br_2Na_2O_4 - 2NaBr = \left.\begin{matrix}C_5H_3O_3\\ H\end{matrix}\right\}O\ .$$

Меллитовая кислота $C_4H_2O_4$, замѣчательная по своему постоянству неразрушаемая ни хлоромъ, ни азотной кислотой—двуосновна $\left.\begin{matrix}C_4O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$, и, слѣдовательно, по формулѣ, обладаетъ значительной непредѣльностью. Она, быть можетъ, содержитъ углеродные паи, связанные другъ съ другомъ большимъ количествомъ единицъ сродства, что и условливаетъ ея прочность. Меллитовая кислота —бѣлое кристаллическое тѣло, легко растворимое въ водѣ еще не получена искуственно; ея алюминіевая соль составляетъ минералъ *меллитъ* (медовый камень), изъ котораго она и получена. По эмпирической формулѣ (но едва-ли въ дѣйствительности, по химическому строенію) меллитовая кислота стоитъ въ простомъ отношеніи къ *мукобромовой* кислотѣ, (см. § 198) (*)

Наконецъ, къ числу ангидридо-гидратовъ могутъ, по видимому, быть причислены многочисленныя и мало постоянныя кислоты съ недостаточно опредѣленнымъ строеніемъ, (*карбоксиловая*, *крокэновая*, *родицоновая* и проч.), происходящія при различныхъ условіяхъ изъ соединенія калія съ окисью углерода. По эмпирической формулѣ и двуосновности могла бы быть отнесена также къ ангидридо-гидратамъ *графитовая* кислота (Brodie), которая однакоже, вѣроятно содержитъ углеродъ въ графитовомъ состояніи. Она получается продолжительнымъ окисленіемъ графита смѣсью хлорнокислаго калія съ азотной кислотой, имѣетъ эмпирическій составъ $C_{11}H_4O_6$ (Gottschalk) и отличается способностью разлагаться съ легкимъ взрывомъ при нагрѣваніи. Послѣднее обстоятельство, по видимому, указываетъ на содержаніе въ ней паевъ кислорода непосредственно соединенныхъ между собою.—

(*) Распаденіе подъ вліяніемъ воды и брома, при которомъ происходитъ мукобромовая кислота приписано въ § 198 ошибочно слизевой кислотѣ: оно принадлежитъ не ей, а кислотѣ *пирослизевой*.

в) Ангидридо-гидраты альдегидные.

Альдегидные вещества, содержащія водяной остатокъ.

245. Съ чисто-теоретической точки зрѣнія представляется возможнымъ существованіе многочисленныхъ частицъ, содержащихъ водяные остатки и заключающихъ, въ то же время, группу СНО соединенную непосредственно съ углемъ—группу, которой присутствіе, въ этомъ состояніи, характеристично для альдегидовъ.—На дѣлѣ извѣстно правда весьма мало такихъ частицъ, но тѣмъ интереснѣе онѣ становятся. Эти извѣстныя нынѣ тѣла представляютъ цѣльныя частицы.—Въ альдегидныхъ ангидридо-гидратахъ, разумѣется, можетъ содержаться или алкогольный, или кислотный водяной остатокъ, и къ числу первыхъ, съ достовѣрностью можетъ быть причисленъ *альдегидъ салициловый* (*салицилистая* или *спироилистая* кислота, *водородистый салицилъ* или *спироилъ*). Вещество это, метамерное съ бензойной кислотой и переходящее, прямымъ соединеніемъ съ паемъ кислорода, въ салициловую кислоту, должно имѣть строеніе:

$$\left.\begin{array}{l} H \\ \left\{\begin{array}{l} C_6H_4 \\ CHO \end{array}\right. \end{array}\right\} O \quad ,$$

и группа $C_6H_4(HO)$, здѣсь заключающаяся, должна быть тожественна съ находящейся въ кислотѣ салициловой (ср. § 182). Хотя водный водородъ салициловаго альдегида довольно легко замѣщается металлами, при дѣйствіи щелочей (откуда—названіе кислоты), но обстоятельство это объясняется полукислотнымъ характеромъ воднаго водорода въ фенолѣ, котораго остатокъ здѣсь находится. Салицилистая кислота встрѣчается готовою въ природѣ, въ различныхъ травянистыхъ спиреяхъ и также получается окисленіемъ салигенина и салицина (ср. § 146). Она представляетъ маслообразную жидкость плотнѣе воды, кипитъ около 196°, имѣетъ запахъ свѣжей ивовой коры,

соединяется съ двусѣрнистокислыми щелочами и подвергается съ амміакомъ двойному разложенію, образуя подобно альдегидамъ особое производное—салицилгидрамидъ $C_{21}H_{18}O_3N_2=[(C_7H_5)'''HO]''_3N_2$; съ трехлористымъ желѣзомъ салицилистая кислота даетъ фіолетовое—,а съ ѣдкими щелочами—желтое окрашиваніе; съ хлоромъ, бромомъ и азотной кислотой, подобно другимъ тѣламъ, заключающимъ фенильную группу, она легко переходитъ въ охлоренныя, обромленныя или нитрованныя производныя.

Для каждой кислоты, у которой атомность больше основности, мыслимы подобныя же ангидридо-гидратные альдегиды, заключающіе алкогольные водяные остатки; для гликоловой кислоты имѣлся бы, такимъ образомъ, *гликоловый* или *окси-уксусный* альдегидъ, метамерный съ уксусной кислотою:

$$\left.\begin{array}{l} H \\ \left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CHO \end{array}\right. \end{array}\right| O$$

Если вѣрны наблюденія Church'а, то вещество, имѣющее это строеніе, можетъ происходить, вмѣстѣ съ гликоловой кислотой, при дѣйствіи цинка и сѣрной кислоты на щавелевую кислоту.

Сюда же отнесется *фурфуролъ* $C_5H_4O_2$—альдегидъ пирослизевой кислоты, если сама кислота эта двуатомна; если же она представляетъ ангидридо-гидратъ и содержитъ одинъ только водяной остатокъ, то фурфуролъ явится альдегидомъ, заключающимъ радикальный кислородъ сверхъ помѣщающагося въ группѣ CHO. Фурфуролъ получается (Döbereiner) при перегонкѣ отрубей (преимущественно пшеничныхъ), муки, камеди или древесины, съ сѣрной кислотой или хлористымъ цинкомъ. Онъ представляетъ безцвѣтное масло плотнѣе воды, кипитъ при 162°, имѣетъ особый ароматическій запахъ, съ двусѣрнистокислыми щелочами соединяется, а съ амміакомъ даетъ, двойнымъ разлженіемъ, *фурфурамидъ*

$(C_5H_4O)''_2N_2$, способный переходить, при нагрѣванiи, въ изомерную щелочь *фурфуринъ* (ср. § 218).

Альдегидный ангидридо-гидратъ, содержащiй настоящiй кислотный водяной остатокъ, представляетъ, вѣроятно, *глiоксиловая* кислота $C_2H_2O_3 = \left\{\begin{array}{l} CHO \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$ (ср. §§ 181 и 222). Кромѣ полученiя окисленiемъ виннаго спирта и глiоксала (Debus), она можетъ происходить (если вѣрно наблюденiе Church'а) изъ щавелевой кислоты, дѣйствiемъ амальгамы натрiя. Глiоксиловая кислота, представляющая легко-растворимое, сиропообразное вещество — одноосновна. Она можетъ соединяться съ двусѣрнистокислыми щелочами; возстановляющими влiянiями переводится въ гликоловую кислоту, а окисляющими — въ щавелевую; въ самомъ дѣлѣ, взаимныя отношенiя этихъ трехъ кислотъ отвѣчаютъ отношенiемъ алкоголя, альдегида и кислоты.

эфильный алкоголь.	уксусный альдегидъ.	уксусная кислота.
$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ \left.\begin{array}{r} CH_2 \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$	$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CHO \end{array}\right.$	$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$

гликоловая кислота.	глiоксиловая кислота.	щавелевая кислота.
$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ CO \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} CH_2 \\ H \end{array}\right\} O \end{array}$	$\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ CO \end{array}\right\} O \\ CHO \end{array}\right.$	$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ CO \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}$

Превращенiе глiоксиловой кислоты, при дѣйствiи щелочей, также соотвѣтствуетъ упомянутымъ отношенiямъ: она даетъ при этомъ кислоту гликоловую и щавелевую:

$$2\left(\left\{\begin{array}{l} CHO \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.\right) + H_2O = \left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ CH_2 \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right. + \left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ CO \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

Соли гліоксиловой кислоты, за исключеніемъ аммiакальной, всѣ удерживаютъ воду и представляютъ $C_2HMO_3 + H_2O$, подобно солямъ мезокзаловой кислоты. Даже гліоксилокислое серебро (серебряныя соли почти всегда безводны) имѣетъ составъ $C_2HAgO_3 + H_2O$.

г) Сложно-эфирные ангидридо-гидраты.

246. Сложный эфиръ вообще представляетъ частицу, состоящую изъ радикаловъ кислотныхъ и алкогольныхъ, связанныхъ посредствомъ кислорода, и ясно, что если одинъ или нѣсколько изъ этихъ радикаловъ многоатомны, то они могутъ удерживать еще водяные остатки. Очевидно также, что водяные остатки сложно-эфирнаго ангидридо-гидрата могутъ—смотря потому съ чѣмъ они непосредственно соединены въ частицѣ—быть одарены алкогольнымъ или кислотнымъ характеромъ, или одни изъ нихъ могутъ быть алкогольными, другіе кислотными.

Веществъ, принадлежащихъ къ тому, другому или третьему изъ этихъ разрядовъ, извѣстно довольно много, и всѣ онѣ, разумѣется, не представляютъ цѣльныхъ частицъ. Примѣромъ сложно-эфирныхъ ангидридо-гидратовъ съ кислыми свойствами (съ кислотнымъ водянымъ остаткомъ) могутъ служить такъ называемыя эфило-кислоты, происходящія отъ кислотъ многоосновныхъ неорганическихъ или органическихъ. Такимъ образомъ извѣстны напр. *эфило-сѣрныя* кислоты $\begin{matrix} R' \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix}$ (гдѣ R'=одноатомному алкогольному радикалу), легко происходящія при смѣшеніи концентрированной сѣрной кислоты съ алкоголями (ср. § 109), *эфило-фосфорныя* кислоты $\begin{matrix} R' \\ PO''' \\ H_2 \end{matrix}\begin{Bmatrix} O \\ O_3 \end{Bmatrix}$ и *двуэфило-фосфорныя* кислоты $\begin{matrix} R''_2 \\ PO \\ H \end{matrix}\begin{Bmatrix} O_2 \\ O_2 \end{Bmatrix}$, —*эфило-щавелевыя* кислоты, *эфило-виннокаменныя* кислоты и проч. Вообще тѣла эти нелетучи и легко

даютъ со щелочами соли, обыкновенно легко растворимыя. Избытокъ щелочи или даже простое нагрѣваніе съ водою, выдѣляетъ изъ нихъ алкогольный радикалъ въ видѣ алкоголя.—

Другой родъ сложно-эфирныхъ ангидридо-гидратовъ происходитъ отъ кислотъ, содержащихъ алкогольные водяные остатки. Здѣсь является возможность сохраненія водяныхъ остатковъ того и другаго характера. Дѣйствуя напр. алкоголятомъ натрія на хлороуксусную кислоту, съ одной стороны, и алкогольнымъ іодангидридомъ на соль гликоловой кислоты, съ другой—получаютъ два тѣла (ср. §§ 162 и 178), изомерныя между собою и метамерныя съ кислотами молочнаго ряда:

эфило-гликоловая или этоксацетовая кислота.

$$\left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} R' \\ Na \end{matrix}\right\} O = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} R \\ CH_2 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. + NaCl$$

сложный эфиръ гликоловой кислоты.

$$\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ CH_2 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ M \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. + RJ = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ CH_2 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ R \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. + MJ$$

Кромѣ различныхъ двойныхъ разложеній, подобныя вещества могутъ, кажется, получаться и прямыми соединеніями непредѣльныхъ веществъ: такъ, кислота акриловая и алкоголь могутъ, по видимому, подъ какими-то еще не достаточно опредѣленными условіями, соединяться, образуя *эфило-молочную* кислоту (Бутлеровъ):

$$\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$$

Эфилогликоловыя и эфиломолочныя кислоты имѣютъ кислыя свойства, и щелочь не выдѣляетъ изъ нихъ алкогольнаго радикала, какъ не выдѣляетъ его изъ алкогольныхъ ангидридовъ, но этотъ радикалъ можетъ быть выдѣленъ іодоводородомъ, который и съ алкогольными ангидридами даетъ іодангидриды. Между тѣмъ, изомерные съ эфило-кислотами, собственно-такъ-называемые сложные эфиры кислотъ гликоловой, молочной и проч. легко разлагаются щелочами, выдѣляя радикалъ R' въ видѣ алкоголя. Такимъ образомъ, напр., для производныхъ молочной кислоты будутъ имѣть мѣсто слѣдующія реакціи:

эфило-молочная кислота.

$$\left.\begin{matrix} R \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O + HJ = \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O + RJ(*)$$

эфило-молочный эфилъ.

$$\left.\begin{matrix} R \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} CO \\ R \end{matrix}\right\} O + NaHO = \left.\begin{matrix} R \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} CO \\ Na \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Подобныя же отношенія существуютъ и въ ароматическихъ веществахъ, напр.

анисовая или мэфило-параоксибензойная кислота. — параксибензойная кислота.

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O + HJ = \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O + CH_3J\ (**)$$

(*) Само собою разумѣется, что при избыткѣ HJ образуется кислота пропіоновая (ср. § 166.)

(**) Подобною же реакціею обнаружено присутствіе мэфила связаннаго кислородомъ въ креозотѣ и также—недавно (Erlenmeyer)— въ эйгенолѣ (ср- § 47).

масло гольтеріи (мэфильный салициловый эфиръ). — салицилокислый натрій.

$$\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ C_6H_4 \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ CH_3 \end{array}\right\} O \end{array}\right. + NaHO = \left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ C_6H_4 \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ Na \end{array}\right\} O \end{array}\right. + \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ H \end{array}\right\} O$$

двумэфильный салициловый эфиръ. — мэфилосалициловая кислота.

$$\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ C_6H_4 \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ CH_3 \end{array}\right\} O \end{array}\right. + NaHO = \left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ C_6H_4 \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right. + \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ H \end{array}\right\} O \text{ (Graebe)}$$

Предѣльныя вещества въ этомъ разрядѣ всѣ вообще жидки, а у ароматическихъ тѣлъ, эфилокислоты (анисовая или мэфило-параоксибензойная, мэфило-салициловая) тверды и кристалличны, между тѣмъ какъ напр. масло гольтеріи и двумэфильный салициловый эфиръ представляютъ тяжелыя маслообразныя жидкости.—Замѣщенный алкогольный водяной остатокъ (съ мэфиломъ вмѣсто водорода) сохраняется и во многихъ производныхъ этихъ веществъ. Такъ, масло гольтеріи и анисовая кислота—теряя, при сухой перегонкѣ со щелочами, углекислоту—даютъ *анизолъ* (смѣшанный мэфило-фенильный эфиръ), а отъ анисоваго алкоголя, представляющаго, конечно, одномэфильное производное особаго гликола (ср. § 146), можно даже перейти къ ціанистому производному и, далѣе, къ кислотѣ *гамоанисовой* (Cannizzaro), представляющей ближайшій гомологъ анисовой кислоты и также, безъ сомнѣнія, содержащей мэфилъ вмѣсто водорода алкогольнаго водянаго остатка.

Сложно-эфирныя производныя многоатомныхъ алкоголей.

247. Если многоатомный алкоголь производитъ сложно-эфирный ангидридо-гидратъ съ кислотою одноосновною, то водяные остатки, сохранившіеся въ частицѣ, разумѣется, будутъ алкогольные; тоже будетъ, если кислота многоатомна и одноосновна, и если ея радикалъ вошелъ въ соединеніе своей кислотной стороной. Подобныя же случаи мыслимы, далѣе, и для кислотъ ос-

новности большей, но не превышающей атомность алкоголя (ср. §§ 142 и 148). Такимъ образомъ, напр., для глицерина могутъ имѣть мѣсто слѣдующія производныя:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\C_3H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O\end{matrix}\quad,\qquad\left.\begin{matrix}H\\C_3H_5\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O_2\end{matrix}\quad,\qquad\left.\begin{matrix}C_3H_5\\3(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_3$$

—вещества, принадлежащія къ числу жировъ, приготовленныхъ искуственно (Berthelot); далѣе существуетъ также—

одностеаринъ. двустеаринъ. тристеаринъ (распространенный въ природѣ).

$$\left.\begin{matrix}H_2\\C_3H_5\\C_{18}H_{35}O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O\end{matrix}\quad,\qquad\left.\begin{matrix}H\\C_3H_5\\2(C_{18}H_{35}O)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O_2\end{matrix}\quad,\qquad\left.\begin{matrix}C_3H_5\\3(C_{18}H_{35}O)\end{matrix}\right\}O_3 \text{ и проч.}$$

Сюда же отнесутся многіе сложно-эфирныя производныя сахаристыхъ алкоголей съ одноатомными кислотами, содержащія радикалъ кислоты въ количествѣ не насыщающемъ всю атомность алкоголя. Вещества эти, подобно предыдущимъ, вообще получаются взаимнодѣйствіемъ кислоты и алкоголя, при возвышенной температурѣ, и часто обладаютъ характеристичнымъ горькимъ вкусомъ. Для глицерина съ молочной и съ янтарной кислотою мыслимы слѣдующіе ангидридо-гидраты, содержащіе одни аклогольные водяные остатки:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\C_3H_5\\\left\{\begin{matrix}CO\\C_2H_4\end{matrix}\right.\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O\\O\end{matrix}\quad,\qquad\left.\begin{matrix}H\\C_3H_5\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O_2\end{matrix}\ .$$

Но за тѣмъ, для глицерина съ тѣми же двумя кислотами, какъ и вообще для многоатомнаго алкоголя съ многоатомной кислотой, видится возможность существованія и такихъ ангидридо-гидратовъ, въ которыхъ есть и алкогольные и кислотные водяные остатки, а именно:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\C_3H_5\\\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\CO\end{matrix}\right.\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O\\O\end{matrix}\qquad\left.\begin{matrix}H_2\\C_3H_5\\C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O\\O\end{matrix}$$

Къ числу такихъ, происходящихъ отъ многоатомныхъ алкоголей, ангидридо-гидратовъ, заключающихъ какъ алкогольные такъ и кислотные водяные остатки, принадлежатъ нѣкоторыя вещества, несовсѣмъ правильно называемыя кислотами, напр:

гликоло-янтарная кислота (ср. § 233.	глицерино-сѣрная кислота.	глицерино-фосфорная кислота.	
$\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_4 \\ C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_3H_5 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O \\ O \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_3H_5 \\ PO \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O \\ O_2 \end{matrix}$	и проч.

— тѣла, легко приготовляемыя взаимно-дѣйствіемъ кислотъ и алкоголей. Первое вещество изъ приведенныхъ здѣсь, очевидно, будетъ содержать одинъ алкогольный и одинъ кислотный водяной остатокъ, второе—два алкогольныхъ и одинъ кислотный—, а третье—два алкогольныхъ и два кислотныхъ водяныхъ остатка. Сюда же отнесется напр:

маннито-трехсѣрная кислота.

$$\left.\begin{matrix} H_3 \\ (C_6H_8)^{VI} \\ (SO_2)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_3 \\ O_3 \\ O_3 \end{matrix} \quad \text{и т. п.}$$

Разумѣется, что изъ частицы такихъ ангидридо-гидратовъ, содержащихъ нѣсколько водяныхъ остатковъ, могутъ происходить, потерею воды, новые ангидридо-гидраты съ меньшимъ числомъ этихъ остатковъ; напр:

маннитано-двусѣрная кислота.	маннидо-двуянтарная кислота.
$\left.\begin{matrix} H_2 \\ [(C_6H_8)^{VI}O]^{IV} \\ (SO_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \\ O_2 \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} [(C_6H_8)^{VI}O_2]'' \\ (C_4H_4O_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}$

Ангидридо- 248. Ангидридо-гидраты—и, по преимуществу, слож-

но-эфирные—весьма распространены въ природѣ. Есть много веществъ, встрѣчающихся особенно въ растеніяхъ и слывущихъ за нейтральныя, но способныхъ вымѣнивать часть своего водорода на нѣкоторые металлы, подобно высшимъ алкоголямъ, или называемыхъ кислотами, хотя основность ихъ далеко не отвѣчаетъ большому количеству содержащагося въ нихъ водорода. Такія вещества, получающія обыкновенно чисто-эмпирическія названія—*флоридзинъ* (ср. § 139), *салицинъ* (ср. § 146). *арбутинъ* (ср. § 147), *атамантинъ* и *пейцеданинъ* (ср. § 147), *маклюринъ* и *кверцитринъ* (ср. § 149), *эритринъ* (ср. § 150), *таннинъ* (ср. § 193), *амигдалинъ* (ср. § 217, и проч. и проч.)—почти всегда обладаютъ способностью, подъ извѣстными условіями (при содѣйствіи кислотъ, щелочей и проч), вступать въ двойное разложеніе съ водою-и распадаться на два или нѣсколько болѣе простыхъ веществъ, обнаруживая такимъ образомъ свои ангидридныя свойства и нецѣльность своей частицы. Продукты ихъ распаденія обыкновенно бываютъ одарены болѣе опредѣленными химическими свойствами, кислыми или алкогольными, иногда же, въ свой чередъ, могутъ распадаться снова при пособіи элементовъ воды, и являются, слѣдовательно, опять нецѣльными ангидридо-гидратными частицами. Особенно часто, между продуктами распаденія такихъ природныхъ сложныхъ ангидридо-гидратовъ, находятся глюкозы (см. § 152). Въ животныхъ организмахъ ангидридо-гидраты встрѣчаются, по видимому, также: сюда относятся напр., вѣроятно, безазотныя кислоты (*холевая*, *гіохолевая* и проч.), происходящія распаденіемъ азотистыхъ кислотъ, находящихся въ желчи высшихъ животныхъ и т. п. Когда различныя группы, посредственно соединенныя между собою, способны подвергаться опредѣленнымъ правильнымъ превращеніемъ, то нерѣдко, и не выходя изъ соединенія, онѣ могутъ испытывать эти измѣненія Такимъ образомъ, является тогда возможность полученія, изъ извѣстнаго сложнаго ангидридо-гидрата, цѣлаго ряда производныхъ, происшедшихъ чистыми реакціями—производныхъ, которыя всѣ сохраняютъ способность распаденія съ выдѣленіемъ напр. одного тѣла, тожественнаго съ получа-

Гидраты въ природѣ.

емымъ при распаденіи первоначальнаго ангидридо-гидрата, и—другаго, представляющаго продуктъ опредѣленнаго превращенія, совершившагося въ частицѣ ангидридо-гидрата до его распаденія.—

Иногда, частица природнаго вещества не распадается вовсе при помощи воды, но другіе реагенты тѣмъ не менѣе бываютъ способны обнаружить ея нецѣльность.— Таковы будутъ напр. случаи выдѣленія изъ извѣстныхъ веществъ (ср. § 247) мэфила, въ видѣ CH_3J, и замѣщенія его водородомъ при дѣйствіи HJ—случаи указывающія на то, что хотя мэфилъ и былъ связанъ съ остальнымъ составомъ частицы помощію O, но связанъ съ алкогольною, а не съ кислотною стороною этаго состава (ср. § 246).

Извѣстные нынѣ природные ангидридо-гидраты весьма многочисленны, но они не представляютъ достаточно интереса въ *теоретическомъ* отношеніи для того, чтобы стоило здѣсь войти въ подробности о нихъ.—

Тіо—, галоидо—и нитропроизводныя ангидридо-гидратовъ.

249. Изъ отношеній между гидратами и тіо-производными, которыя были указаны въ предыдущихъ группахъ, легко заключить, что тіо-производныя ангидридо-гидратовъ могутъ быть весьма многочисленны, и составить заранѣе понятіе о способахъ, которыми тѣ или другіе изъ этихъ производныхъ могутъ быть приготовлены. Правда, факты сюда относящіеся не многочисленны, но ихъ существуетъ достаточно для того, чтобъ ручаться за прилагаемость общихъ правилъ къ ангидридо-гидратнымъ тіо-производнымъ. Напр: монохлороуксусный эфиръ съ эфил-меркаптидомъ натрія даетъ эфиръ *этсульфацетовой* кислоты, или, что все равно, *двy-эфильный эфиръ однотіогликоловой кислоты*, изъ котораго, безъ сомнѣнія, можно приготовить и самую эфило-кислоту (Elenmeyer и Лисенко):

$$\left.\begin{matrix}\{CH_2Cl\\ \{CO\ \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ Na\end{matrix}\right\}S = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ \{CH_2\end{matrix}\right\}S\\ \left.\begin{matrix}\{CO\ \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + NaCl$$

Далѣе, получено вещество, соотвѣтствующее *двуэфиленному алкоголю* и содержащее одинъ пай сѣры вмѣсто кислорода (Carius). Дѣйствуя однохлороуксуснокислымъ эфиломъ на алкогольный растворъ сульфгидрата калія или натрія, получаютъ (Heintz, Wislicenus) эфиръ *однотіо-дигликоловой* кислоты, а изъ него и самую кислоту:

$$2\left(\begin{matrix}CH_2Cl\\ CO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O\Big) + NaHS = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ CO\end{matrix}\right\}O \;\; \left\{\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}\right\}S \;\; \left\{\begin{matrix}CO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaCl + HCl;$$

реакціей эпихлоргидрина съ сульфгидратомъ калія можно получить (Reboul) однотіо-глицидъ $\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''O\\ H\end{matrix}\right\}S$ и проч. и проч.

Всѣ эти тіо-частицы соотвѣтствуютъ общимъ законамъ химическаго строенія.—

То, что сказано о тіо-производныхъ ангидридо-гидратовъ, можно повторить и о галоидныхъ и нитрованныхъ ихъ производныхъ. Составъ и способы полученія этихъ веществъ легко предвидѣть изъ всего изложеннаго выше, но, обращая здѣсь вниманіе преимущественно на теоретическую сторону науки, нѣтъ причины входить о нихъ въ подробности.

Стоитъ замѣтить однакоже, что замѣщеніе водорода группой NO_2 можетъ происходить и въ ангидридо-гидратахъ углеводныхъ. Такой случай представляетъ полученіе болѣе или менѣе нитрованныхъ древесинъ (*пироксилинъ, фульмикотонъ, нитроцеллюлозъ*), изъ которыхъ однѣ отличаются значительной взрывчивостью, другія—способностью растворяться въ спиртѣ и эфирѣ, образуя клейкую жидкость (*коллодіумъ*). Сюда же отнесутся *ксилоидинъ* (нитрованный крахмалъ), *нитродекстринъ*, *нитроинозитъ* и проч. Впрочемъ, легко

32

можетъ быть, что здѣсь, какъ и въ такъ называемомъ нитроглицеринѣ, замѣщенію группой NO_2 подвергся водный водородъ, и что упомянутыя тѣла представляютъ, слѣдовательно, не настоящіе нитропродукты, а сложно-эфирныя производныя азотной кислоты.

Классъ III. УГЛЕРОДИСТЫЯ СОЕДИНЕНІЯ, СОДЕРЖАЩІЯ ТРЕХ-И БОЛѢЕ—АТОМНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.

Общій очеркъ углеродистыхъ соединеній, содержащихъ азотъ.

250. Изъ числа углеродистыхъ соединеній, содержащихъ элементы значительной атомности наиболѣе изслѣдованы азотистыя вещества. Многочисленные представители этаго класса, получаются не только искуственно, но также играютъ весьма важную роль въ организмахъ, преимущественно животныхъ.

Въ предъидущихъ отдѣлахъ этой книги, читатель познакомился съ нѣкоторыми веществами, заключающими окисленный азотъ, то присоединенный къ углю радикаловъ прямо своимъ сродствомъ (въ нитропроизводныхъ), то связанный съ нимъ посредствомъ кислорода (въ азотисто—и азотнокислыхъ эфирахъ и проч.). Во всѣхъ этихъ, уже упоминавшихся, тѣлахъ, группа состоящая изъ азота и кислорода, является одноатомною, и, слѣдовательно, многоатомная натура азотныхъ паевъ не можетъ условливать скопленіе въ частицѣ бо́льшаго или меньшаго числа радикаловъ.—Въ значительномъ числѣ азотистыхъ соединеній, помѣщаемыхъ ниже, азотъ является, напротивъ, подобно кислороду въ ангидридахъ, причиной извѣстнаго усложненія частицъ. Въ то же время онъ опредѣляетъ здѣсь, въ значительной степени, химическій характеръ веществъ, подобно тому, какъ опредѣляетъ его напр. кислородъ въ гидратахъ тѣмъ, что вводитъ за собой водородъ,—въ альдегидахъ тѣмъ, что заключается въ нихъ въ видѣ характеристичной группы CHO,—въ перекисяхъ кислотныхъ радикаловъ тѣмъ, что содержится тутъ въ особой формѣ—вѣроятно, въ видѣ группы (OO)'' и проч. Въ самомъ дѣлѣ, и азотистыя соединенія, точно также, какъ кислородныя, могутъ быть раздѣлены, смотря по способу помѣщенія азота въ частицѣ, на характеристическіе разряды, члены которыхъ болѣе или менѣе рѣзко отличаются другъ отъ дурга по своимъ химическимъ отношеніямъ.—Руководясь этими отношеніями, и исключивъ производныя, содержащія окислен-

ный азотъ (см. выше), всѣ остальныя азотистыя органическія вещества могутъ быть распредѣлены въ слѣдующіе разряды: 1., тѣла, содержащія азотъ *аммiакальный*, связывающій въ одну частицу большее или меньшее количество радикаловъ и элементарныхъ паевъ, подобно тому, какъ связываетъ онъ паи водорода въ амміакѣ, или—паи водорода и различные другіе паи, или остатки, въ соляхъ аммонія; 2., *ціанистыя* соединенія, которыя близки, во многихъ отношеніяхъ, къ амміакальнымъ органическимъ производнымъ, и часто легко переходятъ въ эти послѣднія, или образуются изъ нихъ, но содержатъ азотъ въ соединеніи съ углемъ, въ видѣ группы (CN)', извѣстной подъ именемъ *ціана* или *синерода*; 3., *азопроизводныя*—тѣла, натура которыхъ весьма мало извѣстна, но которыя тѣмъ не менѣе характеризуются и способами происхожденія (см. § 126) и свойствами; 4., *діазо-производныя*, гдѣ паи азота всегда присутствуютъ попарно и придаютъ веществамъ особыя весьма характеристическія свойства.

Первый изъ этихъ разрядовъ, состоящій изъ веществъ болѣе или менѣе аналогичныхъ съ безуглеродными амміакальными производными—повторяющихъ, болѣе или менѣе рѣзко, типъ амміака NH_3, хлористаго аммонія NH_4Cl и т. п.—охватываетъ значительно большинство извѣстныхъ нынѣ и хорошо изслѣдованныхъ углеродистыхъ соединеній, содержащихъ азотъ.

Общій очеркъ строенія углеродистыхъ амміакальныхъ производныхъ.

251 Руководясь общими понятіями о строеніи частицъ (ср. § 37), а также соображеніями и фактами, относящимися къ строенію ангидридовъ и ангидридогидратовъ (см. §§ 206 и 239), нетрудно сдѣлать выводы и о тѣхъ случаяхъ строенія, которые являются возможными при усложняющемъ вліяніи многоатомнаго азотнаго пая, когда, въ углеродистой частицѣ, принадлежитъ ему та же роль, какъ въ амміакѣ и его производныхъ. Если усложняющее значеніе двуатомнаго кислороднаго пая ведетъ къ образованію огромнаго количества тѣлъ, то понятно, что соотвѣтствующее вліяніе азота, имѣющаго бо́льшую атомность, будетъ причиною

существованія частицъ еще болѣе многочисленныхъ и разнообразныхъ.

Въ самомъ дѣлѣ, если для пая кислорода O'', одноатомнаго радикала R и водорода, является возможнымъ существованія гидрата и ангидрида:

$$\left.\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\right\} O \quad ,$$

то для азота, дѣйствующаго тремя единицами сродства, получаются случаи:

$$\left.\begin{matrix} R \\ H_2 \end{matrix}\right\} N \quad , \quad \left.\begin{matrix} R'_2 \\ H \end{matrix}\right\} N \quad \text{и} \quad R_3N.$$

Каждый изъ нихъ можетъ быть разсматриваемъ или какъ случай замѣщенія водорода въ амміакѣ радикаломъ R'' или—какъ случай замѣщенія водорода той частицы, остатокъ которой R' представляетъ, остатками амміака. Если напр: $R=CH_3$, то первая изъ трехъ частицъ является какъ бы продуктомъ замѣщенія водорода въ CH_4, или водянаго остатка въ мэфильномъ алкоголѣ и т п., одноатомнымъ остаткомъ $(NH_2)'$, вторая —какъ замѣщеніе 2H въ $2CH_4$ двуатомнымъ остаткомъ $(NH)''$, третья—какъ замѣщеніе 3H въ $3CH_4$ посредствомъ N''' и т. д.

Такъ какъ азотъ можетъ дѣйствовать и пятью единицами сродства—преимущественно при томъ условіи, чтобы одна изъ этихъ единицъ насыщалась или галоидомъ (какъ въ NH_4Cl и его аналогахъ), или кислородомъ связаннымъ съ кислотнымъ радикаломъ (какъ въ кислородныхъ аммонійныхъ соляхъ)—то, обыкновенно, бываютъ возможны еще случаи:

$$\left.\begin{matrix} R' \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl \, , \quad \left.\begin{matrix} R'_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl \, , \quad \left.\begin{matrix} R_3 \\ H \end{matrix}\right\} NCl \, , \quad R_4NCl \quad \text{и т. п.}$$

Каждое изъ такихъ производныхъ можно разсматривать или какъ продуктъ замѣщенія H въ H_4NCl, или—какъ продуктъ замѣщенія паевъ въ 1-й, 2-хъ, 3-хъ или

4-хъ органическихъ частицахъ группами $(H_3NCl)'$, $(H_2NCl)''$.$(HNCl)'''$ и $(Cl)^{IV}$ —Какъ аммiакъ, по отношенiю къ хлористому аммонiю и различнымъ солямъ своимъ, представляетъ вещество непредѣльное, дающее эти соли прямымъ присоединенiемъ кислотъ, такъ и органическiя производныя аммiакальнаго типа могутъ обыкновенно, такими же присоединенiями, переходить къ типу аммонiйныхъ солей.—Всѣ эти органическiя соединенiя—смотря потому представляютъ они случай замѣщенiя 1-го, 2-хъ или 3-хъ паевъ водорода аммiакальнаго—а слѣдовательно, и смотря потому сколько содержится въ нихъ еще паевъ водорода, непосредственно соединеннаго съ азотомъ—получаютъ названiе *первичныхъ*, *вторичныхъ* или *третичныхъ*.

Если аммiакальныя органическiя производныя образуются при участiи радикала двуатомнаго, трехатомнаго или радикала высшей атомности, то, очевидно, можетъ явиться и несравненно большее разнообразiе строенiя частицъ, напр:

$$R''(H_2N)_2\ ,\quad \left.\begin{matrix}R''\\ H_4\end{matrix}\right\}N_2\ ,\quad \left.\begin{matrix}R''_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2\ ,\quad R''_3N_2$$

$$\left.\begin{matrix}R'''\\ H_6\end{matrix}\right\}N \quad = \quad \left.\begin{matrix}R'''_2\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3\ ,\qquad R'''_3N_3$$

Для каждой изъ этихъ формулъ мыслимы производныя типа солей аммонiя, а для тѣхъ, которыя содержатъ водородъ—еще и такiя производныя, гдѣ вмѣсто бо́льшаго или меньшаго числа водородныхъ паевъ, стоитъ эквивалентное количество радикаловъ меньшей атомности (ср. § 219), напр:

$$\left.\begin{matrix}R''\\ R'_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2\ ,\quad \left.\begin{matrix}R''\\ R'_4\end{matrix}\right\}N_2\ ,\quad \left.\begin{matrix}R'''\\ R''\\ R'_4\end{matrix}\right\}N_3 \text{ и проч. и проч.}$$

Если въ частицѣ находится болѣе одного многоатом-

наго радикала, то является возможнымъ существованіе и такихъ производныхъ, въ которыхъ количество паевъ амміакальнаго азота превышаетъ, болѣе или менѣе значительно атомность радикаловъ; напр., для двуатомныхъ радикаловъ, эти производныя будутъ:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ R'' \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} H \\ R'' \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} H_2 \end{matrix}\right\} N \quad \text{и вообще} \quad [R''_n(HN)''_{n-1}]''(H_2N)_2.$$

Скучиваніе радикаловъ, азота и водорода въ частицѣ отвѣчаетъ здѣсь, очевидно, образованію поли-алкоголей.

Потомъ, для радикаловъ многоатомныхъ, возможно, разумѣется, и существованіе производныхъ амміакальныхъ съ однимъ паемъ азота или, вообще—съ количествомъ азота меньшимъ противу атомности радикала; напр:

$$\left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\} N, \; R''(HN''')'' \quad R'''N \;, \quad \left.\begin{matrix} R'_2 \\ R''' \end{matrix}\right\} N \left.\begin{matrix} \\ R'' \end{matrix}\right\} N \quad \text{и т. п.}$$

Въ свой чередъ, натура радикаловъ оказываетъ извѣстное вліяніе на характеръ амміакальныхъ производныхъ. Тѣ изъ нихъ, которые заключаютъ углеводородные (алкогольные) радикалы, обыкновенно отличаются щелочными свойствами, какъ самъ амміакъ, и несутъ вообще названіе *аминовъ*; тѣ же, въ которыхъ находятся одни кислотные (окси-углеводородные радикалы) обнаруживаютъ большею частію лишь слабое стремленіе къ соединенію съ кислотами, или даже вовсе не имѣютъ его, и называются *амидами*. Между аминами и амидами, разумѣется, возможны многочисленные переходы—тѣла, заключающія и алкогольные и кислотные радикалы вмѣстѣ. Амины и амиды будутъ главными—,такъ сказать, центральными группами въ числѣ органическихъ веществъ съ амміакальнымъ азотомъ въ составѣ ср. § 80).

Съ другой стороны, предѣльность или непредѣльность радикаловъ можетъ условливать предѣльность или непредѣльность азотистыхъ частицъ, и придавать имъ способность къ тѣмъ или другимъ извѣстнымъ превращеніямъ.

Далѣе, понятно, что усложненіе частицы амміакальныхъ производныхъ, заключающихъ многоатомные радикалы, можетъ вызываться, въ одно время, и азотомъ, и кислородомъ. Вліяніе послѣдняго будетъ здѣсь то же, какъ въ группахъ веществъ, описанныхъ выше. Иногда кислородъ выходитъ въ составъ аминовъ и амидовъ въ видѣ водяныхъ остатковъ съ тѣмъ или другимъ характеромъ, напр:

$$\left.\begin{matrix}[R''(HO)]' \\ H_2\end{matrix}\right\}N \quad , \quad \left.\begin{matrix}R'' \\ [R''(HO)]'_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 \text{ и т. п.}$$

Отсюда—существованіе *гидратаминовъ* и *гидратамидовъ* (ср. §§ 80 и 220). Иногда кислородъ можетъ—также, какъ это бываетъ въ ангидридахъ—связывать самые радикалы, присутствующіе въ амміакальномъ производномъ (ср. § 44); напр:

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}R'' \\ R''\end{matrix}\right\}O\right]'' \\ H_4\end{matrix}\right\}N_2 \quad , \quad \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}R'' \\ R''\end{matrix}\right\}O\right]'' \; HO \\ H^2\end{matrix}\right\}N_2 \text{ и проч. и проч.}$$

Группа I-.я АМИНЫ ИЛИ АММІАКАЛЬНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

252. Всѣ амины, независимо отъ атомности радикаловъ и количества азота въ нихъ содержащагося, обнаруживаютъ много общаго по составу, по способамъ происхожденія и по свойствамъ. Изомерія и метамерія аминовъ. Общіе способы ихъ образованія.

Для всѣхъ аминовъ вообще возможны многочисленные случаи изомеріи и метамеріи. Первая будетъ имѣть мѣсто преимущественно при одинаковомъ количествѣ аммiакальнаго водорода, и при изомеріи радикаловъ, (напр *пропиламинъ* и *псейдопропиламинъ*), вторая—при различномъ количествѣ аммiакальнаго водорода, и при различіи количества и состава радикаловъ, вошедшихъ въ частицу амина; напр:

пропиламинъ. $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ мэфилъ-эфиламинъ. $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ тримэфиламинъ. $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$

или

діэфилен-діаминъ. $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ кротонилен-діаминъ (еще не открытый). $\left.\begin{matrix} C_4H_6 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ и проч.

Огромность разнообразія аминовъ весьма осязательно обнаруживается въ слѣдующихъ цифрахъ: для пятнадцати одноатомныхъ алкогольныхъ радикаловъ, если считать ихъ первичные, вторичные, третичные амины и соединенія формулы R'_4Cl, возможны 3875 производныхъ (Berthelot); а для 52-хъ одноатомныхъ алкогольныхъ радикаловъ съ 32-мя двуатомными радикалами, число однихъ возможныхъ тріаминовъ (съ 3-мя паями аммiакальнаго азота въ составѣ) простирается до 35,000 милліоновъ (Broughton).

Общій способъ происхожденія всѣхъ аминовъ заключается въ дѣйствіи аммiака (въ водномъ—или, лучше, въ алкогольномъ растворѣ и нагрѣваніемъ въ закрытыхъ сосудахъ) или аминовъ на галоидныя соединенія алкогольныхъ радикаловъ (A. W. Hofmann). Если въ

дѣйствіе входитъ одна только частица алкогольнаго галоидангидрида, то реакція имѣетъ видъ прямаго соединенія; если же реагируютъ нѣсколько частицъ галоидангидрида, то происходитъ двойное разложеніе, при которомъ, кромѣ соли замѣщеннаго аммонія, образуется еще галоидная соль аммонія простаго, напр:

$$R'Br + H_3N = (R'H_3N)'Br$$
$$R'Br + R'H_2N = (R'_2H_2N)'Br$$
$$R'Br + R'_3N = (R'_4N)Br$$
$$R''Br_2 + 2H_3N = (R''H_6N_2)Br_2$$
$$R''Br_2 + 2R'_2HN = (R''R'_4H_2N_2)''Br_2 \text{ и т. п.}$$

и далѣе

$$3R'Br + 3H_3N = (R'_3HN)'Br + 2H_4NBr$$
$$2R''Br_2 + 4H_3N = (R''_2H_4N_2)Br_2 + 2H_4NBr$$

или также (въ случаѣ происхожденія поли-соединенія, см. выше):

$$3R''Br_2 + 6H_3N = (R''_3H_{10}N_4)^{IV}Br_4 + 2H_4NBr.$$

Въ сущности, и тѣ реакціи, гдѣ оба реагирующія вещества остаются соединенными въ происходящей частицѣ, представляютъ двойныя разложенія. Въ самомъ дѣлѣ, бромъ галоидангидрида, бывшій въ немъ прямо соединеннымъ съ углемъ, связанъ, въ частицѣ происходящаго бромистаго замѣщеннаго аммонія, съ азотомъ. Если дѣйствуютъ C_2H_5Br и H_3N, то, собственно говоря, тутъ имѣютъ мѣсто двѣ фазы превращенія:

$$C_2H_5Br + H_3N = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + HBr$$

и

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + HBr = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NBr.$$

Само собою разумѣется, что, на дѣлѣ, различныя реакціи, выраженныя выше-приведенными уравненіями, идутъ одновременно, такъ что продуктъ представляетъ вообще смѣсь различныхъ галоидныхъ солей. Когда въ этихъ послѣднихъ заключается аммоній невполнѣ-замѣщенный, то, при дѣйствіи на нихъ ѣдкихъ щелочей, выдѣляется галоидоводородная кислота и, при перегонкѣ, получаются амины, содержащіе радикалы, заключавшіеся въ частицѣ замѣщеннаго аммонія: изъ *бромистаго діэфиламмонія* получится напр. *діэфиламинъ*, изъ *бромистаго тримэфиламмонія* или *бромистаго тетрамэфиламмонія—тримэфиламинъ*, изъ *бромистаго мэфил-эфил-амиламмонія—мэфил-эфил-амиламинъ*, и т. д. Такимъ образомъ, подвергая аминъ дѣйствію алкогольнаго галоидангидрида, потомъ—дѣйствію щелочи, и обработывая полученный новый аминъ опять алкогольнымъ галоидангидридомъ, можно переходить къ аминамъ все бо̀льшей и бо̀льшей замѣщенности, а именно:

$$R'Br + H_3N = R'H_3NBr \text{ и } R'H_3NBr - HBr = R'H_2N$$
$$R'Br + R'H_2N = R'_2H_2NBr \text{ и } R'_2H_2NBr - HBr = R'_2HN$$
$$R'Br + R'_2HN = R'_3HNBr \text{ и } R'_3HNBr - HBr = R'_3N$$

и наконецъ:

$$R'Br + R'_3N = R_4NBr\ .$$

Разумѣется, что въ каждой изъ такихъ частицъ радикалы R' могутъ быть или тожественны, или различны въ бо̀льшей или меньшей степени.

Галоидныя соли, принадлежащія вполнѣ замѣщеннымъ аммоніямъ (напр. *бромистый тетрэфиламмоній*, *бромистый діэфилен-тетрэфиламмоній* и т. п.) неизмѣняются при дѣйствіи ѣдкой щелочи, но могутъ разлагаться, въ водныхъ растворахъ, окисью серебра, и результатомъ этаго превращенія бываютъ гидраты вполнѣ замѣщенныхъ аммоніевъ—совершенные аналоги ѣдкихъ щелочей (щелочныхъ металлическихъ гидратовъ: напр.

$$\left.\begin{matrix}(R'_4N)'\\ H\end{matrix}\right\}O\ ,\quad \left.\begin{matrix}(R'_4N_2)''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2\ ,\quad \left.\begin{matrix}(R''_2R'_4N_2)\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ и проч.}$$

При разительномъ сходствѣ аминовъ и ихъ производныхъ съ амміакомъ и его производными, существованіе этихъ гидратовъ служитъ доказательствомъ аналогіи аммоніевъ со щелочными, металлами и восполняетъ пробѣлъ, оставляемый несуществованіемъ гидрата незамѣщеннаго аммонія—$(NH_4)'HO$.—

Для аминовъ ароматическихъ, общимъ способомъ происхожденія будетъ дѣйствіе нѣкоторыхъ возстановляющихъ реагентовъ на нитропроизводныя углеводородовъ. Превращеніе состоитъ здѣсь вообще въ переходѣ группы NO_2 въ одноатомный алкогольный остатокъ NH_2 (Зининъ, см. § 126). Изъ нитробензола $C_6H_5(NO_2)$ можетъ получиться, такимъ образомъ, фениламинъ или *анилинъ* (*кристаллинъ*, *кіанолъ*, *бензидамъ*) $(C_6H_5)H_2N$, изъ нитронафталина—*нафтиламинъ* (*нафталидамъ*) $(C_{10}H_7)H_2N$, изъ двунитробензола—*фенилендіаминъ* $(C_6H_4)''H_4N_2$ и т. п.—

Довольно общимъ способомъ происхожденія аминовъ является также, по видимому, присоединеніе водорода къ ціанистымъ соединеніямъ. Оно можетъ происходить или при дѣйствіи цинка и соляной кислоты (Mendius, Fairley), или при пропусканіи сухой смѣси паровъ ціанистаго вещества и водорода чрезъ нагрѣтую трубку, наполненную порошкомъ платины (Debus). Реакція эта интересна тѣмъ, что даетъ возможность переходить отъ низшихъ алкоголей къ аминамъ алкоголей высшихъ: ціановодородъ даетъ, этимъ способомъ, *мэфиламинъ*, ціанистый мэфилъ—*эфиламинъ*, ціанъ производитъ *эфилен-діаминъ*, ціанистый эфиленъ даетъ одинъ изъ *бутилендіаминовъ*:

ціановодородъ.

$$HCN + H_4 = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

ціанистый мэфилъ.

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}\right. + H_4 = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

ціанъ.

$$\left\{\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\right. + H_8 = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

$$\left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ 2(CN) \end{matrix}\right. + H_8 = \left.\begin{matrix} C_4H_8 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 \text{ и т. д.}$$

Наконецъ, разнообразныя летучія углеродистыя щелочи происходятъ при сухой перегонкѣ различныхъ азотистыхъ веществъ; напр. цѣлый рядъ аминовъ находится въ такъ-называемомъ маслѣ оленьяго рога (Oleum animale Dippelii). Вообще можно сказать, что если извѣстное азотистое тѣло способно производить амміакъ при опредѣленномъ превращеніи, то производное этаго тѣла, содержащее болѣе или менѣе алкогольнаго радикала вмѣсто того водорода, который выдѣляется въ видѣ амміака, даетъ, при соотвѣтствующемъ превращеніи, аминъ этаго радикала. Слѣдуя такому взгляду, можно по составу соединеній, дающихъ амины, при какихъ либо условіяхъ, дѣлать заключеніе о составѣ тѣхъ веществъ, отъ которыхъ эти соединенія могутъ считаться происшедшими, чрезъ замѣщеніе амміакальнаго водорода углеводородистыми радикалами.

Свойства аминовъ и ихъ производныхъ вообще.

253. Менѣе сложные амины различной атомности, вообще жидки; а тѣ, которые содержатъ радикалы значительной сложности бываютъ иногда тверды и кристалличны. Почти всѣ амины способны улетучиваться безъ разложенія. Гидраты сполна замѣщенныхъ аммоніевъ представляютъ, напротивъ, всегда нелетучія вещества, большей частію легко растворимыя въ водѣ и способныя иногда кристаллизоваться. Галоидныя и кислородныя соли замѣщенныхъ аммоніевъ обыкновенно тоже тверды и кристаллизуются. Первыя изъ нихъ особенно легко входятъ въ двойныя соляныя соединенія съ четыреххлористой платиной, и способны образовать подобныя же соединенія съ трехлористымъ золотомъ и двухлористой ртутью. Составъ этихъ солей отвѣчаетъ вообще слѣдующимъ формуламъ:

$$2\left(\left.\begin{matrix} R' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N, HCl\right) + Pt^{IV}Cl_4 \text{ (*)}$$

(*) Pt = 197,4; Au = 197; Hg = 200.—

$$\left(\begin{matrix}R''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2\Big)(HCl)_2 + Pt^{IV}Cl_4$$

$$\left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N,HCl + AuCl_3$$

$$\left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N,HCl + HgCl_2$$

Платиновыя соли, обыкновенно довольно трудно растворимыя и, часто, легко кристаллизующіяся, преимущественно употребляются какъ матеріалъ для элементарныхъ анализовъ и для опредѣленія величины частицы амина.

Амины, по всѣмъ своимъ химическимъ отношеніямъ, оказываютъ разительное сходство съ амміакомъ, и вообще могутъ входить вмѣсто него почти во всѣ реакціи, образуя замѣщенныя производныя, отличающіяся отъ образующихся съ амміакомъ тѣлъ, что въ нихъ, вмѣсто простаго амміакальнаго остатка, содержится остатокъ замѣщенный — такой, въ которомъ, вмѣсто части или всего амміакальнаго водорода, содержатся углеводородные радикалы. Частица діаминовъ часто играетъ въ подобныхъ случаяхъ роль 2-хъ паевъ амміака, а частица тріаминовъ—роль 3-хъ паевъ амміака. Гидраты сполна замѣщенныхъ аммоніевъ, съ своей стороны, вполнѣ сходны съ гидратомъ калія и натрія, растворы ихъ почти столько же щелочны и ѣдки и, также какъ ѣдкое кали и натръ, способны омылять жиры, осаждать металлическіе окислы и т. п. Дѣйствіемъ іодистаго эфила или мэфила, они далѣе не измѣняются. — Рѣзкое различіе, существующее между этими гидратами и аминами, и различное отношеніе галоидныхъ солей аммоніевъ вполнѣ замѣщенныхъ, съ одной стороны, и солей аммоніевъ, содержащихъ еще амміакальный водородъ (см. предыд. §) съ другой—вмѣстѣ съ легкостью, съ которой можетъ совершаться замѣщеніе этаго водорода, при дѣйствіи CH_3J или C_2H_5J—доставляетъ удобный способъ опредѣлять степень замѣщенности различныхъ аминовъ. Количество мэфила и эфила, которое нужно ввести въ изслѣдуемый аминъ для того, чтобы получить соль вполнѣ

замѣщеннаго аммонія, дающую съ AgΘ гидратъ этаго послѣдняго—указываетъ количество амміакальнаго (прямо соединеннаго съ азотомъ) водорода, бывшаго въ аминѣ (A. W. Hofmann). Подобное же замѣщеніе можетъ служить для разрѣшенія вопроса о томъ — будетъ ли изслѣдуемое тѣло аминъ или діаминъ, и для опредѣленія вѣса его частицы. Если простѣйшая эмпирическая формула амина найдена, то можетъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, возникнуть вопросъ о томъ, будетъ ли это *монаминъ*, или формула должна быть удвоена и тѣло представляетъ *діаминъ* полимерный съ тѣмъ моноаминомъ, за которой его можно счесть, не зная величины частицы. (*) Эфилированіе или мэфилированіе (замѣщеніе амміакальнаго водорода эфиломъ или мэфиломъ) можетъ отвѣтить на этотъ вопросъ, потому что для монамина можно перейти только къ солямъ R'_2H_2NJ, R'_3HNJ и, наконецъ, къ R'_4NJ, а для діамина, кромѣ случаевъ замѣщенія паевъ водорода попарно $R''R'_2H_4N_2J_2$, $R''R'_4H_2N_2J_2$ и $R''R'_6N_2J_2$, можно еще получить случай образованія соли $R''R'_5HN_2J_2$ (A. W. Hofmann).

254. Изъ всѣхъ аминовъ болѣе изслѣдованы предѣльные и ароматическіе монамины. Кромѣ общихъ способовъ образованія, упомянутыхъ выше, для предѣльныхъ аминовъ существуетъ и много другихъ. Изъ нихъ, первичныя, или—какъ называютъ ихъ еще—*амидныя* щелочи, происходятъ при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на сложные эфиры такъ-называемой *ціановой* кислоты, и этой реакціей были онѣ получены впервые (Wurtz): Одноатомные амины или монамины.

ціановая кислота.

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O + 2KHO = H_3N + \left.\begin{matrix}CO\\K_2\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\left.\begin{matrix}CN\\R'\end{matrix}\right\}O + 2KHO = \left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CO\\K_2\end{matrix}\right\}O_2$$

(*) Подобное отношеніе существуетъ, напр., между *виниламиномъ* $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N = C_2H_5N$ и *діэфилендіаминомъ* $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = C_4H_{10}N_2$.—

Такимъ же образомъ содержатся и эфиры *ціануровой* кислоты $\left.\begin{matrix}(CN)_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, полимерной съ ціановой кислотою.

Дѣйствуя алкоголятомъ натрія на ціановые эфиры, можно получать третичный аминъ (A. W. Hofmann), напр.

$$\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O\right)=\underset{\text{тріэфиламинъ.}}{(C_2H_5)_3N}+\left.\begin{matrix}CO\\Na_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Двойное разложеніе сложныхъ эфировъ—особенно, азотнокислыхъ—съ амміакомъ при нагрѣваніи, часто ведетъ къ образованію какъ первичныхъ, такъ и вторичныхъ (*амидныхъ*) и третичныхъ (*нитрильныхъ*) аминовъ (Juncadella, Carey Lea); напр:

$$\left.\begin{matrix}NO_2\\R'\end{matrix}\right\}O+2H_3N=\left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N+\left.\begin{matrix}NO_2\\(NH_4)\end{matrix}\right\}O$$

или

$$3\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\R'\end{matrix}\right\}O\right)+4H_3N=R'_3N+3\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\(NH_4)\end{matrix}\right\}O\right).$$

Дѣйствіе алкогольныхъ іодангидридовъ на металлическія амміакальныя производныя (напр.—на соединенія *меркураммонія*) можетъ также вести къ образованію аминовъ (Müller, Sonnenschein).

Непредѣльные амины съ радикалами $(C_nH_{2n-1})'$ могутъ получаться тѣмъ же способомъ, какъ и предѣльные: *аллиламинъ* образуется напр. дѣйствіемъ щелочи на ціанокислый аллилъ, а соли аллиламиновъ различной степени замѣщенія—въ особенности іодистый *тетраллиламмоній* — происходитъ при дѣйствіи іодистаго аллила на водный амміакъ, даже при обыкновенной температурѣ (A. W. Hofmann и Cahours). Кромѣ того, есть случаи образованія непредѣльныхъ аминовъ потерею галоидоводородной кислоты изъ галоидныхъ производныхъ аминовъ предѣльныхъ: амины, содержащіе радикалъ $(C_2H_4Br)'$ даютъ, напр., подъ вліяніемъ щелочей, соотвѣтствующіе непредѣльные амины, заключающіе непредѣльный радикалъ винилъ (C_2H_3).

Представителемъ ароматическихъ аминовъ можетъ считаться наиболѣе изслѣдованный изъ нихъ *фенил-аминъ* (*анилинъ*) $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Кромѣ полученія общимъ способомъ — возстановленіемъ нитробензола—тѣло это образуется при дѣйствіи фенола на амміакъ,—при сухой перегонкѣ нѣкоторыхъ амидо-кислотъ, потерею углекислоты и проч. Происхожденіе его изъ амидокислотъ совершенно отвѣчаетъ образованію бензола изъ бензойной кислоты, или—фенола изъ салициловой кислоты. Этимъ способомъ анилинъ полученъ изъ кислоты *амидобензойной* (бензаланина) и кислоты *антраниловой*, изъ которыхъ первая представляетъ оксибензойную, а вторая—салициловую кислоту, гдѣ, вмѣсто алкогольнаго водянаго остатка, находится остатокъ амміакальный (ср. § 182):

$$\begin{matrix} H_2 \\ C_7H_4O \\ H \end{matrix} O \ - \ CO_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

Подобными же способами могутъ получаться и болѣе сложные гомологи анилина, для которыхъ, притомъ, имѣютъ мѣсто случаи изомеріи, соотвѣтствующіе изомеріи самихъ алкоголей. Такъ, *толуидину*, получающемуся изъ толуола и способному кристаллизоваться, отвѣчаетъ жидкій изомеръ *бензиламинъ*, происходящій отъ бензильнаго алкоголя.

Физическія свойства монаминовъ достаточно уясняются слѣдующими фактами: *мэфиламинъ*, при обыкновенной температурѣ, газообразенъ, пахнетъ весьма сходно съ амміакомъ, чрезвычайно растворимъ въ водѣ (около 1000 об. въ 1-мъ об. воды) и, разъ зажженный, продолжаетъ горѣть въ воздухѣ; *тримэфиламинъ* жидокъ, кипитъ около $+ 4^0$ и обладаетъ непріятнымъ запахомъ сельдянаго разсола (въ которомъ, также какъ и въ нѣкоторыхъ растеніяхъ, онъ дѣйствительно содержится); *эфиламинъ* кипитъ около 19^0; *діэфиламинъ* —около 57^0, *мэфил-эфил-амиламинъ*—около 135^0; *діэфил-амиламинъ*—около 154^0, *амил-аминъ*—около 94^0, а *тріамиламинъ*—около 257^0. Запахъ всѣхъ послѣднихъ аминовъ болѣе или менѣе аммоніакаленъ и характеристиченъ. Изъ этаго видно, что точка кипѣнія аминовъ

возвышается по мѣрѣ усложненія частицы—зависитъ ли оно отъ того, что присутствуютъ радикалы болѣе сложные, или отъ того, что число радикаловъ въ частицѣ увеличивается. Вмѣстѣ съ усложненіемъ измѣпяется консистенція и уменьшается растворимость въ водѣ; напр: *трицетиламинъ* $(C_{16}H_{33})_3N$ твердъ, кристалличенъ, не растворимъ въ водѣ и плавится при 39°. *Анилинъ* маслообразенъ, тяжеле воды, кипитъ при 184,8°, а гомологи его еще труднѣе летучи и частію кристалличны; также тверды и кристалличны *дифэниламинъ, нафтиламинъ.*

Кромѣ общей аминамъ способности—играть въ реакціяхъ роль аммiака (между прочимъ, напр., образовать съ мѣдными, ртутными, платиновыми соединеніями производныя, соотвѣтствующія аммiакальнымъ), нѣкоторымъ изъ нихъ принадлежатъ еще особыя превращенія. Такъ, азотистая кислота (или азотная кислота и окись азота, или азотистокислое серебро съ соляной кислотой) въ *водномъ растворѣ* даетъ съ анилиномъ фенолъ, т. е. производитъ замѣщепіе аммiакальнаго остатка воднымъ (ср. § 139), а съ предѣльными аминами идетъ дальнѣйшая реакція и получаются азотистокислые эфиры.

Іодистыя соединенія сполна-замѣщенныхъ предѣльныхъ одноатомныхъ аммоніевъ обладаютъ интересною способностью соединяться еще съ 2-мя или 4-мя паями іода (Weltzien), образуя трех-іодистые, или пяти-іодистые, такъ называемые *поли-іодиды* R'_4NJ_3 и R'_4NJ_5, представляющіе кристаллическія тѣла чернофіолетоваго или черно-зеленаго цвѣта. Окраска эта уже намекаетъ на рыхлость присоединепія іода въ нихъ заключеннаго.

Соли ароматическихъ аминовъ, и аминовъ еще болѣе непредѣльныхъ, вообще трудно растворимы въ водѣ и легко кристаллизуются.—Амины эти, какъ напр. анилинъ, нафтиламинъ, имѣютъ еще характеристическую способность, при нѣкоторыхъ окисляющихъ вліяніяхъ (при дѣйствіи сулемы, хлорной извести, мышьяковой кислоты, четыреххлористаго олова и проч.) производить окрашенныя вещества, представляющія, по видимому вообще, болѣе-или менѣе-сложные многоатомные амины.

Соединенія сполна замѣщенныхъ аммоніевъ отличаются вообще нелетучестью: при нагрѣваніи, іодистый тетрэфиламмоній даетъ, напр., тріэфиламинъ и іодистый эфилъ, а гидратъ этаго аммонія распадается на тріэфиламинъ, эфиленъ и воду.

Многоатомные амины.

255. Многоатомные амины, называемые вообще, смотря по количеству амміакальнаго азота, *діаминами*, *тріаминами*, *тетраминами*—кромѣ происхожденія общими способами—образуются еще двойными разложеніями нѣкоторыхъ веществъ, содержащихъ кислородъ (альдегидовъ и т. п. см. §§ 211, 219, 221, 222) съ амміакомъ. Они получаются далѣе при различныхъ превращеніяхъ другихъ тѣлъ—реакціями весьма разнообразными. Напр., одинъ изъ простѣйшихъ тріаминовъ *гуанидинъ* CH_5N_3 (быть можетъ $= C^{IV}\left\{\begin{matrix}(H_2N)'_2\\(HN)''\end{matrix}\right)$ приготовленъ окисленіемъ *гуанина* (Strecker) (ср. § 260), *мэфилураминъ* $C_2H_7N_3$, представляющій, вѣроятно, *мэфил-гуанидинъ* $CH_4(CH_3)N_3$, происходитъ (Dessaignes) при слабомъ окисленіи *креатина* (см. § 262); *меланилинъ* $C_{13}H_{13}N_3$ и *менафтиламинъ* образуются дѣйствіемъ газообразнаго хлорціана на анилинъ и нафтиламинъ (ср. § 274); *ціанэфинъ* $C_9H_{15}N_3$ (быть можетъ$=(C_3H_5)'''_3N_3$ происходитъ (Frankland и Kolbe) при дѣйствіи калія на ціанистый эфилъ, а *ціафенинъ* $(C_7H_5)_3N_3$ —при дѣйствіи хлористаго бензоила на ціанокислый калій (Cloez). Окисленіемъ анилина, смѣшаннаго съ *толуидиномъ* $(C_7H_7)'H_2N$, получается *розанилинъ* $C_{20}H_{19}N_3$ (быть можетъ$=\left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\(C_7H_6)''_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ (A. W. Hofmann) или$=(C_2H)'''[H(C_6H_5)N]'_3)$ (Wanklyn). Образованіе розанилина имѣетъ, вѣроятно, мѣсто въ силу реакціи:

$$(C_6H_5)'H_2N+2[(C_7H_7)'H_2N]+3O=C_{20}H_{19}N_3+3H_2O$$

(A.W. Hofmann)

Далѣе, возстановленіемъ *тринитрофенола* происходитъ Lautemann) производное *пикротріамина* $(C_6H_3)'''(H_2N)_3$

(ср. § 161), а возстановленіемъ *тринитронафталина* и *тетранитронафталина* образуются (Laute-mann и d'Aguiar) подобныя же щелочныя производныя съ 3-мя и 4-мя паями амміакальнаго азота въ составѣ и проч. и проч.

При полученіи многоатомныхъ аминовъ общимъ способомъ, изъ алкогольныхъ галоидангидридовъ, ходъ образованія ихъ выясняется гораздо лучше, если для реакціи берется не амміакъ, а одноатомные амины значительнаго замѣщенія. Въ самомъ дѣлѣ, ясно, что чѣмъ замѣщеннѣе аминъ, реагирующій на многоатомный галоидангидридъ, тѣмъ менѣе можетъ произойти разнообразныхъ (по степени замѣщенія) аминовъ, заключающихъ остатки этаго галоидангидрида.

Физическія свойства многоатомныхъ аминовъ столько же—или, даже, болѣе разнообразны, чѣмъ физическія свойства аминовъ одноатомныхъ: здѣсь есть и жидкости, какъ напр. эфиленамины различнаго замѣщенія и ихъ эфилированныя производныя,—есть и твердыя кристаллическія вещества, какъ большинство ароматическихъ многоатомныхъ аминовъ.—Замѣчательно, что нѣкоторымъ изъ этихъ послѣднихъ принадлежитъ особая яркая окраска, условливающая ихъ техническое приложеніе: *розанилинъ* обладаетъ краснымъ цвѣтомъ, *трехфенилированный розанилинъ*—голубымъ, *трехэфилированный розанилинъ*—фіолетовымъ цвѣтомъ и т. д.

Со стороны химическихъ свойствъ, стóитъ замѣтить, что у нѣкоторыхъ многоатомныхъ аминовъ, степень кислотности (количество частицъ одноосновной кислоты, насыщаемое частицей амина) не отвѣчаетъ количеству содержащагося въ нихъ амміакальнаго азота, напр. *гексимефиленаминъ* (ср. § 210) и гуанидинъ оба однокислотны, хотя первый содержитъ 4, а второй 3 пая азота. Другіе амины и въ особенности тѣ, въ которыхъ количество паевъ амміакальнаго азота превышаетъ атомность радикаловъ, связывающихъ амміакальные остатки въ частицѣ (см. § 251)—могутъ давать соли, какъ однокислотныя, такъ и многокислотныя. Напр. *діэфилентріаминъ* $\left.\begin{matrix}[C_2H_4(H_2N)]'\\ [C_2H_4(H_2N)]'\end{matrix}\right\}HN$ соединяется съ

1-й, 2-мя и 3-мя частицами HCl (A. W Hofmann).— Весьма вѣроятно, что подобныя явленія условливаются несимметричностью химическаго расположенія паевъ азота въ частицѣ, вслѣдствіе которой амміакальный характеръ удерживается этими паями не въ равной степени.

Интересно также то обстоятельство, что многоатомные амины иногда выдѣляются щелочами изъ своихъ производныхъ, въ видѣ соединенія съ водою (кристаллизаціонною), или, быть можетъ, въ видѣ безводныхъ окисей соотвѣтствующихъ аммоніевъ. Такъ напр., изъ солей *діэфил-эфилендіамина* $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ получается тѣло $C_6H_{18}N_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + H_2O$ или $= \left[\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right]''O$

Вещество это, способное кристаллизоваться, разлагается, при превращеніи въ паръ, на частицу амина и частицу воды: въ самомъ дѣлѣ, безводный баритъ, введенный въ паръ этаго тѣла, поглощаетъ его ровно на половину (A. W. Hofmann).

Галоидныя производныя и нитропроизводныя аминовъ.

256. Прямымъ дѣйствіемъ хлора или брома, галоидныя производныя аминовъ были получаемы только въ рѣдкихъ случаяхъ. По видимому, галоиды вообще не даютъ съ аминами чистой реакціи: при дѣйствіи хлора на анилинъ образуется, напр., *трихлоранилинъ*, но въ то же время происходитъ еще и трехохлоренный фенолъ. Однако же извѣстны галоидныя производныя аминовъ, получаемыя различными другими реакціями. Амины, содержащіе обромленный эфилъ $(C_2H_4Br)'$, получаются (A. W. Hofmann), напр., въ одно время съ эфиленаминами, въ силу дѣйствія бромистаго эфилена $C_2H_4Br_2$ на одну частицу амміака. Образованіе ихъ составляетъ, такъ сказать, первую фазу реакціи, между тѣмъ, какъ второй фазой будетъ происхожденіе діаминовъ эфиленныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, напр., бромгидратъ амина бромэфильнаго, образовавшись сначала и соединяясь потомъ съ частицей амміака, даетъ бром-

гидратъ эфилендіамина:

$$C_2H_4Br_2 + H_3N = (C_2H_4Br)H_3NBr$$

а

$$(C_2H_4Br)H_3NBr + H_3N = (C_2H_4)H_6N_2Br_2.$$

Если, вмѣсто амміака, берется третичный одноатомный аминъ, то реакція останавливается на фазѣ, выражаемой первымъ уравненіемъ, и двуатомнаго амина не образуется вовсе. Бром-эфиламины, при дѣйствіи щелочи (напр. $(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3NBr$ при дѣйствіи амміака), теряя HBr изъ группы $(C_2H_4Br)'$, переходятъ въ непредѣльные амины винильные. Изъ бромгидратовъ бромэфиламинныхъ легко выдѣляется, при двойныхъ разложеніяхъ, одинъ только пай брома, и получающіяся производныя сохраняютъ обромленный эфилъ въ своемъ составѣ; при дѣйствіи окиси серебра и воды можетъ однако же элиминироваться и пай галоида изъ группы C_2H_4Br; онъ замѣщается въ такомъ случаѣ водянымъ остаткомъ и происходятъ гидратамины,—амины одноатомной группы $[(C_2H_4)''HO]'$ (*окси-эфила*). Дѣйствіе галоидныхъ соединеній фосфора на эти послѣдніе, условливая замѣщеніе водяныхъ остатковъ галоидомъ, даетъ возможность опять получать различныя галоидныя производныя аминовъ.

Рядъ превращеній, совершенно соотвѣтствующихъ описаннымъ, имѣетъ мѣсто также, напр., при дѣйствіи іодистаго мэфилена на тримэфиламинъ, при чемъ могутъ быть получены амины, заключающіе группу $(CH_2J)'$. Заставляя далѣе дѣйствовать бромистый эфиленъ или другіе многоатомные алкогольные галоидангидриды на діамины (напр. эфиленные), можно получить также соотвѣтствующія реакціи и произвести болѣе сложныя формы галоидопроизводныхъ аминовъ.

Изъ числа непредѣльныхъ веществъ, относящихся сюда же, болѣе извѣстны галоидныя производныя анилина, получаемые вообще изъ галоидныхъ производныхъ *изатина*, дѣйствіемъ ѣдкаго кали, между тѣмъ какъ самъ *изатинъ* (продуктъ окисленія индиго) даетъ, при тѣхъ же условіяхъ, анилинъ (ср. § 280).—

Относительно свойствъ галоидопроизводныхъ аминовъ, стоитъ замѣтить, что, по мѣрѣ увеличенія количества галоида въ радикалѣ амина, щелочныя его свойства ослабѣваютъ, такъ напр. трихлоранилинъ и трибромъанилинъ вовсе не способны соединяться съ кислотами, а щелочныя свойства однохлоранилина весьма слабы.

Нитрованные амины (ароматическіе) происходятъ при неполной редукціи многонитрованныхъ производныхъ углеводородовъ, и, при дальнѣйшей редукціи, могутъ переходить въ многоатомные амины. Такимъ образомъ изъ двунитробензола можно получить *нитранилинъ*, а изъ этаго послѣдняго *фенилендіаминъ*. Точно также, отъ *двунитранилина* можно перейти къ *нитрофенилендіамину*.—Довольно интересно то обстоятельство, что параллельно существованію двухъ однонитрованныхъ производныхъ фенола, извѣстно и два изомерныхъ нитранилина, редукція которыхъ ведетъ къ двумъ изомернымъ между собою фенилендіаминамъ.

Реакція возстановленія группы NO_2 можетъ, кажется, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, оставаться недовершенною, такъ что получаются нитрозопроизводныя аминовъ, съ группою NO въ составѣ, вмѣсто NO_2. Такъ напр. двунитронафталинъ, подъ извѣстными условіями, можетъ давать *нитрозонафтиламинъ* или *нинафтиламинъ* $[C_{10}H_6(NO)|H_2N$ (Wood и Hofmann).—

Кромѣ того, нитропроизводныя аминовъ могутъ, по видимому, происходить и по общимъ способамъ: при дѣйствіи хлорангидрида тринитрофенольнаго на амміакъ, получается такъ называемый *пикрамидъ*, который, по всей вѣроятности, есть ни что иное, какъ *тринитранилинъ*.

Группа 2-я. **ГИДРАТАМИНЫ.**

257. Кромѣ только-что упомянутаго образованія гидратаминовъ изъ галоидныхъ производныхъ, вещества эти происходятъ дѣйствіемъ окисей алкогольныхъ (двуатомныхъ) радикаловъ на амміакъ, а также, по видимому, и дѣйствіемъ альдегидовъ (см. §§ 210 и 220). По наружному виду, эти реакціи представляются какъ

Гидратамины вообще.

бы прямыми соединеніями, но въ сущности, во время ихъ имѣетъ мѣсто образованіе водяныхъ остатковъ на счетъ кислорода окисла и водорода амміака. Въ присутствіи водяныхъ остатковъ—напр. въ щелочахъ, получаемыхъ съ окисью эфилена—нельзя сомнѣваться; за него ручается тожество нѣкоторыхъ изъ этихъ щелочей съ гидратаминами, приготовленными изъ галоидныхъ производныхъ,—и возможность замѣстить HO галоидомъ, при дѣйствіи галоидныхъ соединеній фосфора. Кромѣ случаевъ соединенія частицы амміака съ 1-й, 2-мя и 3-мя частицами окиси эфилена, извѣстны также реакціи, гдѣ учавствуетъ бо̀льшее число частицъ окиси. Обстоятельство это удобно объясняется подвижностью кислорода окиси, связывающаго большее или меньшее число двуатомныхъ радикаловъ; такое толкованіе указываетъ вмѣстѣ и на то, что здѣсь должны встрѣчаться многочисленные случаи метамеріи. Напр.

1.

$$2C_2H_4O + H_3N = [(C_2H_4)HO]'_2HN$$

и

2.

$$\left[\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} O\ (HO)\Big]' H_2N$$

или

3.

$$3C_2H_4O + H_3N = [(C_2H_4)HO]'_3N$$

и

4.

$$\left(\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} O(HO)\Big)' [C_2H_4(HO)]' H N$$

и наконецъ

5.

$$\left[\left(\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \}O \end{matrix}\right)'' (HO)\right]' H_2N$$

Такимъ образомъ вообще гидратаминъ, заключающій нѣсколько—и даже неопредѣленно-большое число радикаловъ R", можетъ тѣмъ не менѣе быть аминомъ первичнымъ или вторичнымъ, содержащимъ радикалъ опредѣленнаго поли-алкоголя. Напр., изъ числа приведенныхъ формулъ, формула 1 представляла бы вторичный *гидратаминъ эфилен-гликола*, формула 2—*первичный ги-*

дратаминъ двуэфиленнаго алкоголя, формула 3—*третичный гидратаминъ эфилен-гликола,* формула 4—*вторичный смѣшанный гидратаминъ эфилен-гликола* и *двуэфиленнаго алкоголя,* а формула 5—*первичный аминъ три-эфиленнаго алкоголя.*

Само собою разумѣется, что для алкогольныхъ радикаловъ большей атомности, должны имѣть мѣсто подобныя же отношенія, имѣющія болѣе сложныя формы, но всегда подчиняющіяся тѣмъ же простымъ законамъ.

Изъ гидратаминовъ изслѣдованы лучше другихъ (Wurtz) эфиленные, легко получаемые смѣшиваніемъ окиси эфилена съ воднымъ амміакомъ, при чемъ скоро обнаруживается сильная реакція. Гидратамины эти представляютъ сильно щелочныя, нелетучія, сиропообразныя жидкости и способны давать кристаллизующіяся соли.

Къ числу гидратаминовъ принадлежитъ тоже, конечно, такъ-называемый *глицераминъ* $\left.\begin{matrix}H_2\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O_2\end{matrix}$, полученный дѣйствіемъ амміака и воды на дибромгидринъ глицерина. Къ нимъ же относятся, безъ сомнѣнія, вещества, получаемыя двойнымъ разложеніемъ амміака съ тѣми альдегидными тѣлами, которыя заключаютъ водяной остатокъ. Таковъ будетъ вѣроятно такъ-называемый *гидросалициламидъ* или *сальгидрамидъ,* образующійся изъ салициловаго альдегида (см. § 254). Наконецъ, гидратамины могутъ, повидимому, получаться иногда и способами, соотвѣтствующими образованію аминовъ; напр., при сухой перегонкѣ амидосалициловой кислоты (представляющей салициловую кислоту, въ радикалѣ которой пай водорода замѣщенъ остаткомъ H_2N) происходитъ (Schmitt), потерею углекислоты, аминъ, содержащій кислородъ, и представляющій, безъ сомнѣнія, *окси-анилинъ* $\left.\begin{matrix}H\\C_6H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\N\end{matrix}$.—

258. Къ числу замѣщенныхъ производныхъ амміака Алкалоиды.

относятся щелочныя вещества растительнаго царства, называемыя вообще *алкалоидами*. Все что извѣстно объ этихъ веществахъ достаточно подтверждаетъ полную приложимость къ нимъ законовъ, выведенныхъ изъ знакомства съ превращеніями различныхъ, искуственно приготовляемыхъ аминовъ. Не смотря однако же на многочисленныя изслѣдованія, которымъ подвергались многіе изъ алкалоидовъ, между ними нѣтъ тѣлъ, химическое строеніе которыхъ могло бы считаться вполнѣ разъясненнымъ. Причиною этаго, съ одной стороны, можетъ считаться значительная сложность частицы большинства растительныхъ щелочей, съ другой—и преимущественно—недостатокъ знакомства съ такими реагентами и реакціями, которые дозволяли бы элиминировать азотъ, и замѣщая его одноатомными паями—выдѣлять всѣ группы, бывшія связанными азотомъ, не разрушая ни одну изъ нихъ,—не разрушая даже и тогда, когда бы онѣ были нецѣльныя, а состояли изъ другихъ группъ, соединенныхъ кислородомъ.

Въ алкалоидахъ, какъ и въ искуственныхъ аминахъ, кислотность—большею частію, но не всегда—отвѣчаетъ количеству азота въ частицѣ. Нѣкоторые изъ алкалоидовъ (*коніинъ*—алкалоидъ цикуты, *никотинъ*—алкалоидъ табака и проч.) не содержатъ кислорода, и такіе безкислородные алкалоиды обыкновенно бываютъ летучи; значительное же большинство алкалоидовъ (алкалоиды опіума—*морфинъ, кодеинъ, папаверинъ* и проч., алкалоиды хины—*хининъ, цинхонинъ* и проч, алкалоиды стрихниновыхъ растеній—*стрихнинъ, бруцинъ* и проч. и проч.) имѣетъ кислородъ въ составѣ, и отличается нелетучестью, подобно гидратаминамъ. Нѣтъ однако же ни какой причины предполагать, чтобы всѣ алкалоиды, содержащіе кислородъ, заключали его въ видѣ водяныхъ остатковъ. Не говоря уже о томъ, что нѣкоторыя изъ этихъ тѣлъ могутъ представлять окиси или гидраты замѣщенныхъ аммоніевъ, присутствіе кислорода въ тѣлахъ амміакальнаго типа мыслимо и въ самыхъ замѣщающихъ радикалахъ, гдѣ онъ можетъ находиться какъ составная часть цѣльнаго радикала, или какъ элементъ связывающій различныя части радика-

ловъ нецѣльныхъ. Въ самомъ дѣлѣ, хотя аммiакальныя производныя съ радикалами, заключающими кислородъ (амиды—см. выше) вообще и не обнаруживаютъ явственно щелочныхъ свойствъ, но есть и исключенiя—особенно тамъ, гдѣ кромѣ радикаловъ окси-углеводородныхъ, присутствуютъ и радикалы углеводородные,—гдѣ, слѣдовательно, тѣла становятся между настоящими аминами и настоящими амидами.—Такъ какъ въ причисленiи веществъ къ числу алкалоидовъ руководились и руководятся еще обыкновенно ихъ способностью насыщать кислоты—образовать соли, то понятно, что между такъ называемыми алкалоидами есть много смѣшанныхъ амино-амидныхъ веществъ.

Степень замѣщенности многихъ алкалоидовъ нынѣ извѣстна, благодаря способу эфилированiя, и результаты, сюда относящiеся, принадлежатъ, конечно, къ числу наиболѣе рацiональныхъ, извѣстныхъ нынѣ данныхъ, касающихся растительныхъ щелочей. Иногда щелочи встрѣчаются и въ животныхъ организмахъ; таковъ *холинъ* $C_5H_{13}NO$, найденный въ желчи (Strecker) и представляющiй, быть можетъ, ни что иное, какъ первичный гидратаминъ амиленный $\left.\begin{matrix}(C_5H_{10})HO \\ H_2\end{matrix}\right\}N$. —

Группа 3-я. АМИДЫ ИЛИ АММІАКАЛЬНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ ОКСИ-УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

Настоящіе первичные амиды.

259. Изъ числа амидовъ извѣстны, по преимуществу, первичные и, притомъ, содержащіе количество паевъ амміакальнаго остатка, отвѣчающее *основности* кислоты, которой радикалъ находится въ частицѣ амида.— Это будутъ, слѣдовательно, тѣла формы:

$$\left.\begin{matrix}R\\H_2\end{matrix}\right\}N,\quad \left.\begin{matrix}R''\\(H_2)_2\end{matrix}\right\}N_2\quad,\quad \left.\begin{matrix}R'''\\(H_2)_3\end{matrix}\right\}N_3 \text{ и т. д.}\quad,$$

гдѣ R' содержитъ однажды группу CO, R'' заключаетъ дважды — , а R''' — трижды ту же группу. Такъ какъ въ кислотахъ, обладающихъ такими радикалами и имѣющихъ, слѣдовательно, основность равную атомности, водяные остатки удерживаются въ частицѣ именно сродствомъ, принадлежащимъ окисленному углю (углю группъ CO), то понятно, что то же самое сродство будетъ, въ упомянутыхъ амидахъ, удерживать амміакальные остатки.

Такіе амиды могутъ считаться *настоящими* (нормальными) амидами, и разсматриваться, по отношенію къ кислотамъ, какъ продукты замѣщенія водяныхъ остатковъ остатками амміакальными; напр.

уксусная кислота.	ацетамидъ.	щавелевая кислота.	оксамидъ.
$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right.$,	$\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H_2\\CO\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$ и проч.

Настоящіе амиды могутъ получаться двойными разложеніями хлорангидридовъ (кислотныхъ) съ амміакомъ, подобно тому какъ получаются амины. Кромѣ того, они легко могутъ образоваться и двойнымъ разложеніемъ амміака съ сложными эфирами или съ кислотными ангидридами. Если R' радикалъ кислоты, то об-

щія реакціи, имѣющія мѣсто въ этихъ случаяхъ, будутъ:

$$\left.\begin{matrix}R'\\r'\end{matrix}\right\}O+H_3N=\overset{\text{амидъ}}{\left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N}+\overset{\text{алкоголь}}{\left.\begin{matrix}r'\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}O+2H_3N=\left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N+\overset{\text{амміакальная соль кислоты}}{\left.\begin{matrix}R\\(H_4N)\end{matrix}\right\}O}.$$

Реакція, выраженная первымъ уравненіемъ, особенно удобна въ практикѣ, и происходитъ вообще, хотя медленно, уже при обыкновенной температурѣ; быстрѣе совершается она при нагрѣваніи. Далѣе, амиды вообще могутъ быть получаемы нагрѣваніемъ сухихъ амміакальныхъ *среднихъ* солей, при чемъ выдѣляется вода:

$$\left.\begin{matrix}R'\\(H_4N)\end{matrix}\right\}O-H_2O=\left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\}N;\ \left.\begin{matrix}R''\\(H_4N)_2\end{matrix}\right\}O_2-2H_2O=\left.\begin{matrix}R''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 \text{ и проч.}$$

Совершенно особый случай образованія амида, вслѣдствіе измѣненія химическаго строенія частицы, представляетъ происхожденіе *карбамида* (*мочевины*, Urea) изъ ціанокислаго аммонія:

$$\overset{\text{ціанокислый аммоній}}{\left.\begin{matrix}(CN)'\\(H_4N)'\end{matrix}\right\}O} \quad \text{и} \quad \overset{\text{мочевина}}{\left.\begin{matrix}(CO)''\\(H_2)_2\end{matrix}\right\}N_2}=CH_4ON_2$$

Если происходитъ двойное разложеніе, долженствующее дать амміакальную соль ціановой кислоты, (напр. ціанокислаго калія съ сѣрнокислымъ аммоніемъ), то соль эта дѣйствительно образуется, но растворъ, только въ первое время послѣ приготовленія, обнаруживаетъ ея присутствіе. Способность его—давать двойными разложеніями другія ціанокислыя соли, издавать запахъ ціановой кислоты отъ прилитія сильныхъ кислотъ—скоро утрачивается, и при выпариваніи получается мочевина (ср. § 3), тожественная съ происходящей дѣйствіемъ

фосгена или углекислыхъ эфировъ на амміакъ (Natanson) и съ находящейся въ мочѣ.

Большинство амидовъ—предѣльныхъ и непредѣльныхъ, одноатомныхъ и многоатомныхъ—представляетъ твердыя кристаллическія вещества, обыкновенно растворимыя болѣе или менѣе въ водѣ. Исключеніе составляетъ простѣйшій амидъ—муравейный (*формамидъ*), имѣющій видъ жидкости, кипящей нѣсколько выше 190° но подвергающейся при этомъ отчасти разложенію (A. W. Hofmann, Lorin). Нѣкоторые изъ твердыхъ амидовъ съ незначительнымъ вѣсомъ частицы тоже способны перегоняться; такъ напр. *ацетамидъ*, плавящійся при 78°, кипитъ при 222°, *бензамидъ*, плавящійся при 115°, улетучивается не разлагаясь при высокой температурѣ, *оксамидъ* способенъ частію возгоняться и проч.

Нѣкоторые изъ амидовъ обнаруживаютъ слабо-щелочной характеръ и, подобно аминамъ, могутъ соединяться съ кислотами; напр. съ HCl, образуя тѣла типа аммонійныхъ солей. Количество кислоты, присоединяющейся къ амиду, можетъ и не соотвѣтствовать количеству амміакальнаго азота. Такъ напр. мочевина, способная давать съ сильными кислотами (хлороводородной, азотной, щавелевой) опредѣленныя соляныя соединенія, требуетъ для насыщенія только одну частицу одноосновной кислоты (*). Съ другой стороны, водородъ амидовъ обыкновенно довольно легко можетъ замѣщаться металлами (въ ацетамидѣ, наприм. ртутью, серебромъ) при дѣйствіи металлическихъ окисловъ. Съ металлическими солями амиды тоже нерѣдко способны соединяться, производя такимъ образомъ соли аммонійнаго типа, заключающія металлъ вмѣсто части водорода.

Съ водою при нагрѣваніи—а особенно при содѣй-

(*) Отношеніе это намѣкаетъ, можетъ быть, на то, что паи азота въ мочевинѣ расположены не симметрично, и что она не представляетъ настоящаго карбамида. Въ самомъ дѣлѣ, эмпирической формулѣ CH_4N_2O можетъ отвѣчать нетолько строеніе $\left.\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, но также—строеніе $[C\,\begin{matrix}H\\(HO)\\H_2\end{matrix}]'''\begin{matrix}\}N\\\}N\end{matrix}$. —

ствіи щелочей—амиды претерпѣваютъ превращеніе прямо противоположное ихъ происхожденію изъ амміакальныхъ солей: принимая воду, они переходятъ въ эти соли, которыя, разумѣется—если присутствуетъ сильное основаніе—выдѣляютъ амміакъ, производя соль металла, находившагося въ этомъ основаніи.—На оборотъ, при дѣйствіи веществъ отнимающихъ воду (напр. фосфорнаго ангидрида)—а иногда и просто, при нагрѣваніи въ сухомъ видѣ—амиды теряютъ воду, которая происходитъ на счетъ кислорода группъ CO, находящихся въ радикалѣ кислоты. Результатомъ такого превращенія бываютъ такъ-называемые *нитрилы* кислотъ (см. § 267), представляющіе ни что иное какъ ціанистыя соединенія тѣхъ группъ, съ которыми, въ кислотѣ, соединена была группа $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$. Такимъ образомъ, нитриломъ уксуснымъ *(ацетонитриломъ)* будетъ ціанистый мэфилъ, нитрилъ пропіоновый *(пропіонитрилъ)*—представитъ ціанистый эфилъ и т. д. Точно также нитриломъ муравейнымъ *(формонитриломъ)* является ціановодородъ (синильная кислота) CNH, а нитриломъ щавелевымъ—ціанъ $\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$. Принимая воду, нитрилы могутъ иногда обращаться въ амиды: примѣромъ этаго превращенія служитъ интересный переходъ ціана въ оксамидъ (*). Неменѣе интересенъ и фактъ образованія оксамида изъ синильной кислоты съ перекисью водорода (Attfield):

$$2CHN + H_2O_2 = C_2H_4O_2N_2.$$

Нѣкоторые многоатомные амиды могутъ, при нагрѣваніи, выдѣлять амміакъ. Подобно выдѣленію воды при образованіи ангидридовъ, частица выдѣляющагося амміака можетъ произойти на счетъ одной или болѣе час-

---

(*) Для такого превращенія ціана въ водяномъ растворѣ нужно почему-то присутствіе уксуснаго альдегида, который впрочемъ, по видимому, не учавствуетъ въ реакціи.

стицъ амида. Въ послѣднемъ случаи, остатки амидныхъ частицъ остаются связанными. Напр.

янтарный амидъ (сукцинамидъ). сукцинимидъ.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\(H_2)_2\end{matrix}\right\}N_2 - H_3N = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N$$

мочевина. біуретъ.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right\}N_2\right) - H_3N = C_2H_5O_2N_3 = (\text{вѣроятно}) \left.\begin{matrix}[CO(H_2N)]'\\ [CO(H_2N)]'\end{matrix}\right\}(HN)''$$

Азотистая кислота вообще превращаетъ амиды въ кислоты т. е. замѣщаетъ амміакальные остатки водяными. Особенно характеристично ея дѣйствіе на мочевину, дающее начало водѣ и газамъ:

$$\left.\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 + N_2O_3 = CO_2 + 4N + 2H_2O$$

Амиды высшаго замѣщенія. Мочевыя производныя.

260. Теоретическая возможность существованія амидовъ вторичныхъ, третичныхъ, содержащихъ одинъ и тотъ же радикалъ болѣе одного раза, и амидовъ смѣшанныхъ, заключающихъ различные кислотные радикалы — ясна сама собою. Фактовъ, относящихся сюда, извѣстно однако весьма мало, и всѣ эти факты согласуются съ теоріей. Извѣстны напр.: *діацетамидъ* $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\H\end{matrix}\right\}N$, образующійся, между прочимъ, двойнымъ разложеніемъ хлористаго ацетила съ ацетамидомъ и прямымъ соединеніемъ уксусной кислоты съ ацетонитриломъ $\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_3N = \left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\H\end{matrix}\right\}N\right)$, — *трисукцинамидъ* $(C_4H_4O_2)''_3N_2$, приготовленный (Gerhardt и Chiozza) дѣйствіемъ хлористаго сукцинила на серебряное производное сукцинимида (ср. § 80):

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\Ag\end{matrix}\right\}N\right) + (C_4H_4O_2)Cl_2 = (C_4H_4O_2)_3N_2 + 2AgCl,$$

— извѣстны также различныя производныя мочевины, получаемыя дѣйствіемъ на нее галоидангидридовъ кис-

лотныхъ (Зининъ, Moldenhauer) ; напр.—*ацетило-мочевина*, *бутирило-мочевина*, *валерило-мочевина*, отвѣчающія вообще формулѣ $\left.\begin{matrix}CO\\R'\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, гдѣ R' представляетъ радикалъ кислоты.

Къ числу замѣщенныхъ мочевинъ принадлежитъ, далѣе, многочисленная группа тѣлъ, извѣстныхъ вообще подъ названіемъ *мочевыхъ* производныхъ. Вещества эти, благодаря продолжительнымъ недоумѣніямъ относительно ихъ дѣйствительной натуры, получили большею частію эмпирическія названія. Исходной точкой для нихъ служитъ *мочевая* кислота (Harnsäure, Ac. uricum) $C_5H_4N_4O_3$, открытая еще Scheele. Тѣло это играетъ важную физіологическую роль, какъ одинъ изъ главныхъ продуктовъ животнаго организма, и находится, въ свободномъ состояніи или въ видѣ солей, въ мочѣ млекопитающихъ, въ изверженіяхъ птицъ, гадовъ, насѣкомыхъ,—представляетъ иногда также болѣзненныя отложенія (подагрическія—въ суставахъ,—нѣкоторые мочевые камни и проч.). Несмотря на многочисленныя изслѣдованія разнообразныхъ продуктовъ превращеній мочевой кислоты (Liebig и Wöhler, Schlieper и др.), только въ недавнее время уяснены Baeyer'омъ химическія отношенія веществъ, сюда принадлежащихъ. Хотя и теперь химическое строеніе многихъ изъ нихъ остается не вполнѣ опредѣленнымъ, но простота ихъ взаимныхъ отношеній и законы превращеній одного тѣла въ другое выяснились уже достаточно. (*) Однѣ изъ мочевыхъ производныхъ *(біуреиды)*, какъ и сама мочевая кислота, содержатъ 4 пая азота, и могутъ вообще разсматриваться какъ продукты замѣщенія водорода радикаломъ CO и нѣкоторыми другими кислотными радика-

---

(*) Это обстоятельство дозволяетъ нынѣ поставить мочевыя производныя не въ особой группѣ, а на мѣстѣ болѣе раціональномъ—между амидами высшаго замѣщенія (ср. § 80). Нѣкоторыя изъ нихъ, правда, могли бы быть отнесены къ гидратамидамъ, но это нарушило бы цѣльность группы и разрознило бы тѣла, близко связанныя происхожденіемъ.

лами, въ еще-неоткрытомъ аминѣ $C^{IV}(H_2N)_4 = CH_8N_4$; другія мочевыя производныя *(уреиды)* содержатъ только два пая азота, и представляютъ мочевину, гдѣ часть водорода также замѣщена кислотнымъ радикаломъ. Біуреиды, при содѣйствіи воды или нѣкоторыхъ другихъ веществъ, вообще могутъ разлагаться на мочевину и на соотвѣтствующій уреидъ, содержащій тѣ же радикалы, которые были въ біуреидѣ. Если не обращать вниманія на натуру этихъ радикаловъ и ихъ присутствіе въ частицѣ и, для простоты, замѣнить ихъ водородомъ, то превращеніе это можетъ быть выражено слѣдующей схемой:

$$\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ CO \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_4 + H_2O = 2 \left(\left.\begin{matrix} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \right)$$

Иногда, вмѣстѣ съ распаденіемъ біуреида на мочевину и уреидъ, происходитъ и измѣненіе самыхъ замѣщающихъ радикаловъ. На оборотъ, изъ двухъ частицъ уреида можетъ иногда образоваться частица біуреида. Радикалы, присутствующіе въ уреидахъ и въ біуреидахъ, вообще распадаются на двѣ категоріи: одни изъ нихъ принадлежатъ кислотамъ съ 3-мя паями угля—, другіе—кислотамъ съ 2-мя паями угля въ составѣ. Радикалы первой категоріи, подъ извѣстными вліяніями, преимущественно — окисляющими, иногда могутъ переходить (въ нѣдрахъ самой частицы, ихъ заключающей) въ радикалы второй категоріи, при чемъ выдѣляется пай угля, обыкновенно—въ видѣ CO_2; напр.

мезоксалилъ (радикалъ мезоксаловой кислоты)		оксалилъ радикалъ щавелевой кислоты)
$(C_3O_3)'' + O$	$=$	$(C_2O_2)'' + CO_2$

Далѣе, тѣ же радикалы, и тоже не выходя изъ состава частицы (ср. § 248), могутъ обыкновенно подвергаться возстановленію или окисленію. Возстановленіемъ, изъ опредѣленнаго біуреида или уреида можетъ, такимъ образомъ, происходить біуреидъ или уреидъ съ тѣмъ же количествомъ угля, но содержащій болѣе водорода или

заключающій менѣе кислорода или, наконецъ, претерпѣвшій оба эти измѣненія вмѣстѣ. Окисленіе производитъ обратные переходы. Подобнымъ же образомъ радикалы могутъ подвергаться и другимъ превращеніямъ; напр.—замѣщенію части водорода галоидомъ, водянымъ остаткомъ, амміакальнымъ остаткомъ или нитрованію. Тѣ же радикалы, будучи вообще двуатомны, вѣроятно условливаютъ способность многихъ уреидовъ присоединять воду, производя вещества съ кислыми свойствами. Это послѣднее превращеніе можетъ вообще разсматриваться какъ $R'' + H_2O = [R''(HO)]' + H$; двѣ единицы сродства, насыщавшіяся въ уреидѣ двуатомнымъ радикаломъ, послѣ этаго превращенія, могутъ оставаться насыщенными одноатомной группой $[R''(HO)]$ и паемъ H. Наконецъ, уреиды иногда могутъ, при пособіи элементовъ воды, распадаться на мочевину и кислоту, которой радикалъ замѣщалъ водородъ мочевины. Распаденіе это отвѣчаетъ превращенію амидовъ въ амміакъ и кислоту т. е. въ амміакальную соль.

Къ описаннымъ, довольно простымъ отношеніямъ сводятся почти всѣ превращенія мочевыхъ производныхъ. — Примѣрами различныхъ родовъ превращеній, свойственныхъ мочевымъ производнымъ, могутъ служить слѣдующіе (выраженные или эмпирическими, или неполными раціональными формулами) случаи:

1.) Распаденіе біуреида на уреидъ и мочевину, съ измѣненіемъ радикаловъ или безъ измѣненія:

мочевая кислота (*) — мезокзало-мочевина (аллоксанъ) — мочевина

$$C_5H_4O_3N_4 + H_2O + O = \left.\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$$

(происходитъ при дѣйствіи, въ холодѣ, крѣпкой азотной кислоты, или соляной кислоты съ бертоллетовой солью).

гликолурилъ. — гликолило-мочевина (гидантоинъ).

$$\left.\begin{matrix}C\\CO\\C_2H_2O\\H_4\end{matrix}\right\}N_4 + H_2O = \left.\begin{matrix}CO\\C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$$

(—при кипяченіи раствора съ кислотами).

(*) Мочевая кислота, быть можетъ, представляетъ біуреидъ, гдѣ H замѣщенъ радикаломъ $(C_3HO_2)'''$ тартроновой кислоты.

аллантоинъ. гидантоинъ.

$$\left.\begin{matrix} C \\ CO \\ C_2H(HO)O \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_4 + H_2 = \left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_2O \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} CO \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$$

(—при дѣйствіи іодоводорода).

2.) Образованіе біуреида изъ уреида:

аллоксанъ. аллоксантинъ.

$$2\ C_4H_2O_4N_2 - O = C_8H_4O_7N_4 = \text{(быть можетъ)} \left.\begin{matrix} C \\ CO \\ C_3O_3 \\ C_3H(HO)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_4$$

(—при дѣйствіи сѣроводорода въ холодѣ, при чемъ отдѣляется сѣра, или при дѣйствіи цинка съ кислотой).

гидро-тортронило-мочевина (діалуровая кислота). гидуриловая кислота

$$2\left(\left.\begin{matrix} CO \\ C_3H(HO)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2\right) - H_2O - O = C_8H_6O_6N_4 = \text{(быть можетъ)} \left.\begin{matrix} C \\ CO \\ C_3H_2O_2 \\ C_3H(HO)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_4$$

(—при нагрѣваніи съ глицериномъ, при чемъ образуется аміакальная соль гидуриловой кислоты).

3.) Переходъ отъ тѣлъ мезокзаловой группы (содержащихъ кислотные радикалы съ 3 паями углерода) къ тѣламъ щавелевой группы (заключающимъ радикалы кислотъ съ двумя паями углерода въ составѣ)

аллоксанъ. окзалило-мочевина (парабановая кислота).

$$\left.\begin{matrix} CO \\ C_3O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + O = \left.\begin{matrix} CO \\ C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + CO_2$$

(— при слабомъ нагрѣваніи съ азотной кислотой).

мочевая кислота. аллантоинъ.

$$C_5H_4O_3N_4 + O + H_2O = C_4H_6O_3N_4 + CO_2$$

(— при кипяченіи съ водою и перекисью свинца).

4.) Превращеніе одного кислотнаго радикала въ дру-

гой, возстановленіемъ, внутри самой частицы соединенія:

аллантоинъ. гликолурилъ.
$C_4H_6O_3N_4 + H_2 = C_4H_6O_2N_4 + H_2O$ (—при дѣйствіи амальгамы натрія, при чемъ (HO)' оксигликолила замѣщается H и образуется гликолилъ).

аллоксанъ діалуровая кислота
$C_4H_2O_4N_2 + H_2 = C_4H_4O_4N_2$ (—при нагрѣваніи съ возстановляющими веществами, при чемъ мезокзалилъ превращается въ гидро-тартронилъ (окси-малонилъ) (ср. § 191).

діалуровая кислота. малонило-мочевина (барбитуровая кислота).
$C_4H_4O_4N_2 - (HO)' + H = C_4H_4O_3N_2 \left(= \left.\begin{matrix} CO \\ C_3H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \right)$ (происходитъ не прямымъ возстановленіемъ, а замѣщеніемъ Br въ двубромобарбитуровой кислотѣ, получаемой напр. распаденіемъ гидуриловой кислоты подъ вліяніемъ брома).

парабановая кислота. гидантоинъ.
$\left.\begin{matrix} CO \\ C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + H_2 - O = \left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_2O \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (реакція эта еще не произведена, но, безъ сомнѣнія, возможна также, какъ превращеніе щавелевой кислоты въ гликоловую).

5.) Обратное предыдущему превращеніе радикаловъ окисленіемъ; напр: переходъ діалуровой кислоты въ аллоксанъ.

6.) Измѣненіе радикаловъ замѣщеніемъ и т. п.

бромацетило-мочевина гидантоинъ.
$\left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_2BrO \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 - HBr = \left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_2O \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (превращеніе это совершается, при дѣйствіи аммiака, надъ бромацетило-мочевиной, приготовленной изъ обромленнаго бромацетила и мочевины).

барбитуровая кислота. нитро-барбитуровая (дилитуровая) кислота.
$\left.\begin{matrix} CO \\ C_3H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 - H + NO_2 = \left.\begin{matrix} CO \\ C_3H(NO_2)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (происходитъ прямымъ нитрованіемъ).

дилитуровая кислота. амидобарбитуровая кислота (урамилъ).
$C_4H_3(NO_2)O_3N_2 - O_2 + H_2 = C_4H_3(H_2N)O_3N_2$ (происходитъ возстановленіемъ).

7.) Образованіе кислотъ присоединеніемъ воды; напр. переходъ, при дѣйствіи щелочей, аллоксана въ аллоксановую кислоту, — гидантоина въ гидантоиновую кислоту и проч.

8.) Распаденіе на аммiакъ и на кислоту, которой радикалы заключались въ частицѣ.

аллоксанъ. — мезокзаловая кислота.

$$\left.\begin{matrix} CO \\ C_3O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 3HO = CO_2 + \left.\begin{matrix} C_3O_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + 2NH_3$$

(происходитъ при нагрѣваніи съ водою аллоксано-кислаго барія).

барбитуровая кислота. — малоновая кислота.

$$\left.\begin{matrix} CO \\ C_3H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + 3H_2O = CO_2 + \left.\begin{matrix} C_3H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2NH_3$$

(—при кипяченіи съ избыткомъ ѣдкаго кали).

Въ близкомъ отношеніи къ мочевымъ производнымъ находятся еще нѣкоторыя вещества, частію встрѣчающіяся въ природѣ, частію приготовленныя искуственно. Сюда принадлежатъ: *гипоксантинъ* или *саркинъ*, *ксантинъ* и *гуанинъ*, представляющіе твердыя трудно-растворимыя тѣла. Первыя два изъ нихъ, найденныя въ различныхъ частяхъ организма высшихъ животныхъ, отличаются отъ мочевой кислоты и другъ отъ друга только количествомъ кислорода:

саркинъ.	ксантинъ.	мочевая кислота.
$C_5H_4N_4O$,	$C_5H_4N_4O_2$,	$C_5H_4N_4O_3$

Они, быть можетъ, представляютъ біуреиды, заключающіе кислотные радикалы, менѣе богатые кислородомъ, чѣмъ радикалы мочевой кислоты. — Гуанинъ добывается изъ гуано и представляетъ продуктъ замѣщенія амміакальнымъ остаткомъ: этому взгляду отвѣчаетъ его содержаніе къ азотистой кислотѣ, при дѣйствіи которой онъ даетъ ксантинъ (Strecker):

гуанинъ

$$C_5H_5N_5O - (H_2N)' + (HO)' = C_5H_4N_4O_2$$

Съ другой стороны, превращеніе гуанина, при окисленіи, въ парабановую кислоту и гуанидинъ (ср. § 255) указываетъ на его родство съ мочевыми производными:

$$\underset{}{C_5H_5N_5O} + H_2O + O_3 = \underset{\text{парабановая кислота}}{C_3H_2N_2O_3} + \underset{\text{гуанидинъ.}}{CH_5N_3} + CO_2$$

Два тѣла, полученныя искуственно (Strecker) и близкія къ біуреидамъ, но содержащія N_3, суть *гликоціаминъ* и *гликоціамидинъ*. Первый образуется соединеніемъ гликоколла (ср. § 264) съ ціанамидомъ:

$$C_2H_5NO_2 + \left.\begin{matrix}(CN)'\\H_2\end{matrix}\right\}N = C_3H_7N_3O_2;$$

второй происходитъ изъ перваго потерею воды, при дѣйствіи сухаго хлороводорода. Превращеніе это представляетъ реакцію, обратную переходу аллоксана въ аллоксановую кислоту. Гликоціаминъ и гликоціамидинъ могутъ быть разсматриваемы какъ продукты замѣщенія водорода въ гуанидинѣ остатками гликоловой кислоты. Тогда отношенія ихъ выразятся слѣдующимъ образомъ:

$$\underset{\text{гуанидинъ.}}{\left.\begin{matrix}C^{IV}\\H_5\end{matrix}\right\}N_3} \qquad \underset{\text{гликоціаминъ.}}{\left.\begin{matrix}C^{IV}\\ [(C_2H_2O)''HO]\\H_4\end{matrix}\right\}N_3} \qquad \underset{\text{гликоціамидинъ.}}{\left.\begin{matrix}C^{IV}\\C_2H_2O\\H_3\end{matrix}\right\}N_3}$$

Всѣ упомянутыя вещества вообще способны соединяться съ сильными кислотами, а съ металлическими солями—давать осадки, вымѣнивая часть водорода на металлъ, или соединяясь и производя тѣла аммонійнаго типа.

261. Амины характеризуются присутствіемъ въ частицѣ аміакальнаго азота, непосредственно соединеннаго съ гидрогенизированнымъ углемъ, а амиды—присутствіемъ того же азота, связаннаго съ окисленнымъ Амины-амиды.

углемъ. Согласно этому, кислоты, содержащія какъ кислотные, такъ и алкогольные водяные остатки, при полномъ замѣщеніи этихъ остатковъ остатками амміакальными, произведутъ амиды смѣшаннаго, амино-амиднаго характера. Таковы будутъ напр.:

амидъ молочной кислоты.

$$\begin{matrix} \left.\begin{matrix}H_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}N \\ \left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}N \end{matrix}$$

амидъ оксибензойной кислоты (бензаланипамидъ).

$$\begin{matrix} \left.\begin{matrix}H_2\\C_6H_4\end{matrix}\right\}N \\ \left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}N \end{matrix}$$

амидъ яблочной кислоты.

$$\begin{matrix} \left.\begin{matrix}H_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N \\ \left.\begin{matrix}2(CO)\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 \end{matrix}$$

и проч. и проч.

Амидовъ этаго рода приготовлено пока еще очень мало; изъ трехъ, приведенныхъ здѣсь, извѣстенъ нынѣ только одинъ бензаланинамидъ, полученный возстановляющимъ дѣйствіемъ сѣрнистаго аммонія на нитробензамидъ

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\ \left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right. .$$

Смѣшанный характеръ будетъ принадлежать также амміакальнымъ производнымъ, представляющимъ продуктъ замѣщенія водорода въ амміакѣ, частью алкогольными—,частью кислотными радикалами. Вещества эти, какъ по натурѣ радикаловъ, такъ и по сложности частицы, очевидно, могутъ быть чрезвычайно разнообразны, и въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ—вліяніемъ многоатомныхъ радикаловъ—происходитъ соединеніе въ одну частицу остатковъ отъ нѣсколькихъ частицъ аминовъ или амидовъ, строеніе происходящихъ тѣлъ можетъ быть очень запутаннымъ, не смотря на то, что остается въ сущности правильно подчиняющимся опредѣленному простому закону.—

Амино-амидныя производныя послѣдняго рода происходятъ вообще очень легко, реакціями вполнѣ соотвѣтствующими образованію аминовъ или амидовъ, если

при нихъ, вмѣсто амміака, употребляется амміакъ замѣщенный. Напр. мэфиламинъ, эфиламинъ, діэфиламинъ дадутъ съ сложными эфирами или съ хлорангидридами кислотъ *мэфилированные*, *эфилированные*, или *двуэфилированные амиды*, анилинъ произведетъ *фенилированные амиды* (*анилиды*); такіе же амиды получаются потерею воды изъ анилинныхъ солей и проч. Съ другой стороны, дѣйствіе галоидангидридовъ алкогольныхъ на амиды можетъ вести тоже къ бо̀льшему или меньшему замѣщенію водорода амидовъ алкогольными радикалами. Наконецъ, случаи, соотвѣтствующіе образованію мочевины изъ ціанокислаго амміака, здѣсь существуютъ также:

ціанокислый эфилъ. — эфило-мочевина.

$$\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + H_3N = \left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_2 \;;$$

двуэфило-мочевина.

$$\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \;;$$

тріэфило-мочевина.

$$\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}N_2.$$

Эфило-мочевину и т. п. можно получить также изъ ціанокислой соли и соли замѣщеннаго амміака, напр.

ціанокислый калій. — сѣрнокислый эфиламмоній.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}SO_2\\\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2\end{matrix}\right\}O_2 = 2\left[\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_2\right] + \left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Подобнымъ же разложеніемъ съ двуэфиламмонійной солью можетъ быть приготовлена дву-эфиломочевина метамерная, а не тожественная съ упомянутой выше

двуэфиломочевиной (Volhard). Метамерію эту легко предвидѣть и объяснить, принявъ въ соображеніе, что, въ одномъ случаѣ, вводятся въ частицу два пая эфила, соединенные — каждый съ отдѣльнымъ паемъ азота, а въ другомъ — два пая эфила, связанные съ однимъ и тѣмъ же паемъ азота:

дву-эфило-мочевины.

1. $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)H\\CO\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$ 2. $\left.\begin{matrix}H_2\\CO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$

Естественно, что первая изъ нихъ, при дѣйствіи щелочей, распадается на углекислую соль и эфиламинъ, вторая — на углекислую соль, амміакъ и двуэфиламинъ.

Замѣщенныя и удвоенныя мочевины (заключающія остатки 2-хъ частицъ мочевины), получаемыя при участіи эфилен-діамина, обнаруживаютъ подобныя же отношенія метамеріи въ болѣе сложной формѣ (Volhard):

эфилено-двумочевина.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}H_2\\CO\\C_2H_4\\CO\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\HN\\HN\\N\end{matrix}$$

двуэфило-эфилендіаминъ.

двуэфилированная эфилено-двумочевина.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}H_2\\CO\\C_2H_4\\CO\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\(C_2H_5)N\\(C_2H_5)N\\N\end{matrix}$$

двуэфилированная эфилено-двумочевина (метамерная съ предыдущей).

$$2\left(\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)H\\CO\\C_2H_4\\CO\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\HN\\HN\\N\end{matrix}$$

о щелочами, первая изъ этихъ мочевинъ, содержащихъ эфиленъ, даетъ, кромѣ углекислоты, амміакъ и филендіаминъ; вторая — углекислоту, амміакъ и двуфил-эфилендіаминъ, третья — углекислоту, эфиламинъ и филендіаминъ. — Разумѣется, должны существовать и еще двуэфилированныя эфилено-двумочевины метамерныя съ обѣими предыдущими, а именно:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\CO\\C_2H_4\\CO\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\HN\\HN\\N\end{matrix} \quad и \quad \left.\begin{matrix}(C_2H_5)H\\CO\\C_2H_4\\CO\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\(C_2H_5)N\\HN\\N\end{matrix}$$

Изъ нихъ первая должна производить, при распаденіи, амміакъ, діэфиламинъ и эфилендіаминъ, вторая—амміакъ, эфиламинъ и одно-эфило-эфилендіаминъ.

Замѣчательно, что эфиры ціановой кислоты, соединяющіеся, какъ указано выше, съ вторичными аминами, не дѣйствуютъ на амины третичные (Wurtz, A. W. Hofmann). Обстоятельство это объясняется, вѣроятно, слѣдующими соображеніями: когда ціанокислый эфиръ и амміакъ, или аминъ неполнаго замѣщенія, соединяются въ мочевину, то азотъ ціановой кислоты, насыщавшійся углемъ и не бывшій вовсе соединеннымъ съ водородомъ — оставляя частью уголь ціана — вступаетъ въ непосредственное взаимнодѣйствіе съ водородомъ амміака или амина: водородъ амміакальный, бывшій связаннымъ съ однимъ паемъ азота, распредѣляется тогда, въ образующейся мочевинѣ, между 2-мя паями азота, и это стремленіе азота ціановой кислоты къ соединенію съ водородомъ можетъ служить причиной образованія новой частицы; если же взять третичный аминъ, то въ немъ нѣтъ другаго водорода, кромѣ соединеннаго съ углемъ, и азотъ такого амина насыщенъ углероднымъ сродствомъ, — здѣсь нѣтъ, слѣдовательно, водорода, могущаго перейти къ азотному паю ціана, а вмѣстѣ съ тѣмъ, нѣтъ и причины, чтобы нѣкоторыя единицы сродства этаго азотнаго пая перестали дѣйствовать на углеродный пай ціана для того, чтобы вой-

ти во взаимодѣйствіе съ углемъ алкогольныхъ радикаловъ, заключающихся въ третичномъ аминѣ.—

Мочевымъ производнымъ и веществамъ, которыя близки къ нимъ соотвѣтствуютъ также нѣкоторыя замѣщенныя производныя, содержащіе алкогольные радикалы, вмѣсто части амміакальнаго водорода. Такимъ образомъ, *креатинъ*, найденный въ мускулахъ, мочѣ, мозгѣ, и *креатининъ*, встрѣчающійся вмѣстѣ съ креатиномъ образующійся изъ него потерею частицы воды (при дѣйствіи кислотъ) и снова въ него переходящій (дѣйствіемъ щелочей) — представляютъ, по всей вѣроятности, одномэфилированные гликоціаминъ и гликоціамидинъ (см. предыдущій §) или, что все равно,—гуанидинъ, въ которомъ 2 пая водорода замѣщены гликолиломъ и одинъ—мэфиломъ. По эмпирической формулѣ креатинъ является гомологомъ гликоціамина, а креатининъ—гомологомъ гликоціамидина; и въ самомъ дѣлѣ превращенія той и другой пары веществъ другъ въ друга совершенно соотвѣтственны въ обоихъ случаяхъ. Что въ креатинѣ и креатининѣ присутствуетъ мэфилъ— это доказывается ихъ превращеніями: при кипяченіи съ баритовой водой креатинъ даетъ мочевину и *саркозинъ*, который есть ни что иное, какъ продуктъ замѣщенія пая амміакальнаго водорода въ гликолилѣ мэфиломъ, и который можетъ быть полученъ искуственно реакціей соотвѣтствующей этому отношенію—

креатинъ — саркозинъ — мочевина.

$$C_4H_9N_3O_2 + H_2O = C_3H_7NO_2 + CH_4ON_2$$

При окисленіи, креатинъ можетъ давать или мэфилированную парабановую кислоту, или мэфилураминъ (мэфилированный гуанидинъ) и щавелевую кислоту:

мэфило-парабаловая кислота.

$$C_4H_9N_3O_2 + O_2 = C_4H_4N_2O_3 + NH_3 + H_2O$$

мэфилураминъ.

$$C_4H_9N_3O_2 + O_2 = C_2H_7N_3 + C_2H_2O_4$$

Креатинъ и креатининъ оба тверды, кристаллизуются, и одарены щелочными свойствами. Для послѣдняго, характеристична способность образовать съ хлористымъ цинкомъ особое труднорастворимое соединеніе. Къ числу подобныхъ же замѣщенныхъ производныхъ принадлежатъ *теоброминъ*, находящійся въ какао, и *теинъ* или *кофеинъ*, присутствующій въ чаѣ, кофе и нѣкоторыхъ другихъ растеніяхъ. Оба они по эмпирической формулѣ гомологичны съ ксантиномъ:

ксантинъ	теоброминъ	кофеинъ.
$C_5H_4N_4O_2$	$C_7H_8N_4O_2$	$C_8H_{10}N_4O_2$

Кофеинъ представляетъ собственно мэфилированный теоброминъ, и можетъ дѣйствительно получиться изъ этаго послѣдняго замѣщеніемъ (Strecker). Теоброминъ, въ свой чередъ, тоже содержитъ мэфилъ, такъ что въ кофеинѣ присутствуютъ собственно $2CH_3$. Это послѣднее обстоятельство доказывается полученіемъ изъ кофеина, окисляющимъ дѣйствіемъ хлора и воды, *двумэфилированнаго аллоксантина (амалиновой* кислоты) и *двумэфилированной парабановой* кислоты *(холестрофана)*, которая можетъ происходить и дѣйствительнымъ замѣщеніемъ водорода мэфиломъ въ парабановой кислотѣ (Strecker), при дѣйствіи іодистаго мэфила на ея серебряное производное, заключающее Ag_2 вмѣсто H_2, и образующееся при обработкѣ раствора парабановой кислоты азотнокислымъ серебромъ и небольшимъ количествомъ амміака. — Превращенія эти доказываютъ и родство кофеина и теобромина съ мочевыми производными. Кромѣ того, для кофеина существуетъ еще превращеніе, напоминающее переходъ аллоксана въ парабановую кислоту:

кофеидинъ.

$$C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2$$

По эмпирической формулѣ теоброминъ могъ бы быть двумэфилированнымъ ксантиномъ, но этотъ послѣдній приготовленъ дѣйствительно, и оказался только изомернымъ съ теоброминомъ (Strecker).—

Группа 4-я. ГИДРАТАМИДЫ.

Химическое строеніе гидратамидовъ вообще.

262. Частица гидратамидовъ состоитъ вообще изъ многоатомнаго кислотнаго радикала, насыщеннаго частью амміакальными—,частью водными остатками; напр.

$$R''\left\{\begin{matrix}(H_2N)\\HO\end{matrix}\right. ,\quad R'''\left\{\begin{matrix}(H_2N)_2\\HO\end{matrix}\right. ,\quad R'''\left\{\begin{matrix}H_2N\\(HO)_2\end{matrix}\right. \text{ и проч.}$$

Радикалы R'' R''', разумѣется, могутъ быть или цѣльными или состоящими изъ нѣсколькихъ простыхъ радикаловъ, связанныхъ кислородомъ. — Далѣе, для каждаго гидратамида, заключающаго группы H_2N и HO могутъ существовать соотвѣтствующія производныя, гдѣ, вмѣсто части—или всего воднаго или амміакальнаго водорода, стоятъ новые радикалы. Эти послѣдніе, въ свой чередъ, если они многоатомны, могутъ вводить за собой новые водяные или амміакальные остатки, увеличивая такимъ образомъ, въ большей или меньшей степени, усложненіе частицы.—

Такъ какъ многоатомные кислотные радикалы могутъ обладать или только сродствомъ, принадлежащимъ окисленному углю, или сродствомъ, принадлежащимъ частью окисленному—,частію гидрогенизированному углю, то водяные остатки, присутствующіе въ гидратамидахъ, являются одаренными, смотря по тому съ какимъ паемъ угля они соединены, или алкогольнымъ или кислотнымъ характеромъ. Точно также, амміакальные остатки гидратамидовъ—и по той же причинѣ—могутъ придавать частицѣ или характеръ амидный или характеръ аминный. При достаточно большой атомности радикала могутъ, конечно, присутствовать въ гидратамидѣ остатки водяные и амміакальные различныхъ характеровъ. Такъ напр. изъ виннокаменной кислоты (или ея изомеровъ) вѣроятно можно приготовить гидратамидъ, въ которомъ соединятся всѣ упомянутые характеры:

виннокаменная кислота.	одинъ изъ гидратамидовъ виннокаменной кислоты.
$\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_2 \\ 2(CO) \\ H_2 \end{matrix}\right. \begin{matrix} \}O_2 \\ \\ \}O_2 \end{matrix}$	$\left\{\begin{matrix} C_2H_2 \\ 2(CO) \end{matrix}\right. \left\{\begin{matrix} H_2N \\ HO \\ HO \\ H_2N \end{matrix}\right.$

Четырехатомный радикалъ кислоты находился бы здѣсь въ соединеніи 1, съ однимъ алкогольнымъ водянымъ остаткомъ, 2, съ однимъ кислотнымъ водянымъ остаткомъ, 3, съ однимъ аминнымъ амміакальнымъ остаткомъ и 4, съ однимъ амиднымъ амміакальнымъ остаткомъ. — Вмѣсто водорода каждаго изъ этихъ остатковъ могли бы, далѣе, вставать разныя группы, производя частицы бо̀льшей сложности.

Возможность различія характера, принадлежащаго водянымъ и амміакальнымъ остаткамъ въ частицѣ гидратамидовъ, должна, очевидно, вести къ многочисленнымъ случаямъ изомеріи: частицы, содержащія тожественные радикалы и одинаковое число остатковъ водяныхъ и остатковъ амміакальныхъ, будутъ въ этомъ случаѣ различны потому только, что остатки различно размѣщены; напр.:

гликоколлъ или глицинъ.	гликоламидъ.
$\left\{\begin{matrix} H_2 \\ CH_2 \\ CO \\ H \end{matrix}\right. \begin{matrix} \}N \\ \\ \}O \end{matrix}$	$\left\{\begin{matrix} H \\ CH_2 \\ CO \\ H_2 \end{matrix}\right. \begin{matrix} \}O \\ \\ \}N \end{matrix}$

Подобная изомерія совершенно отвѣчаетъ изомеріи хлористаго обромленнаго ацетила съ бромистымъ охлоренннымъ ацетиломъ (см. § 224).

263. Настоящіе *гидратамиды* будутъ собственно тѣ вещества, гдѣ амміакальный остатокъ — или нѣсколько амміакальныхъ остатковъ соединены съ углемъ окисленнымъ. Тѣ изъ нихъ, которые, происходя отъ многоосновныхъ кислотъ, содержатъ еще кислотные водяные остатки, называются вообще *аминовыми* кислотами. Между аминовыми кислотами и кислыми амміакальными со- Аминовыя кислоты и ихъ замѣщенныя производныя.

лями существуетъ такое же отношеніе, какъ между средними амміакальными солями и амидами: теряя воду при нагрѣваніи, кислая амміакальная соль можетъ давать аминовую кислоту. Таковъ случай образованія *оксаминовой* кислоты:

кислый щавелево-кислый аммоній. — оксаминовая кислота.

$$\left.\begin{matrix}H\\C_2O_2\\(H_4N)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix} \quad - \; H_2O \quad = \quad \left.\begin{matrix}H_2\\C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix}$$

Аминовыя кислоты (въ видѣ солей) могутъ происходить также изъ амидовъ, присоединеніемъ воды при дѣйствіи щелочи. Такимъ образомъ оксамидъ, при кипяченіи съ водою и амміакомъ, даетъ оксаминокислый амміакъ (Toussaint), а сукцинимидъ, при слабомъ нагрѣваніи съ баритовой водой, производитъ сукцинаминокислый барій (Teuchert):

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \; + \; H_2O \; = \; \left.\begin{matrix}H_2\\C_2O_2\\(H_4N)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N \; + \; H_2O \; = \; \left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix}$$

Дѣйствіемъ ангидрида кислоты на сухой амміакъ тоже можетъ образоваться амміакальная соль аминовой кислоты; напр:

карбаминокислый аммоній.

$$CO_2 \; + \; 2H_3N \; = \; \left.\begin{matrix}H_2\\CO\\(H_4N)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix} \; (*)$$

Первыя двѣ изъ упомянутыхъ аминовыхъ кислотъ

(*) Совершенно соотвѣтствующая реакція имѣетъ мѣсто между сѣрнымъ ангидридомъ и амміакомъ.

представляютъ кристаллическія тѣла; послѣдняя (карбаминовая) кислота въ отдѣльномъ состояніи не извѣстна.

Если вмѣсто амміакальной соли взята соль амина, или вмѣсто амміака употребленъ аминъ, то образуются соотвѣтствующія замѣщенныя производныя. Такъ напр. могутъ существовать *эфилоксаминовая* кислота $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)H\\C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix}$ и *двуэфилоксаминовая* кислота $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix}$ и т. п. Первое изъ этихъ тѣлъ будетъ *метамерно* съ эфильнымъ эфиромъ оксаминовой кислоты *(оксаметаномъ)* $\left.\begin{matrix}H_2\\C_2O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\O\end{matrix}$, а второе—съ *эфилоксаминокислымъ эфиломъ.* Подобное же отношеніе должно имѣть мѣсто между *мэфилоксаминовой* кислотой и оксаминокислымъ мэфиломъ *(оксаметиланомъ)*, — между замѣщенными карбаминовыми кислотами и эфирами карбаминовой кислоты — такъ называемыми *уретанами.*

264. Отъ кислотъ, содержащихъ какъ кислотные, такъ и алкогольные водяные остатки, происходятъ гидратамиды двухъ родовъ. Тѣ изъ нихъ, въ которыхъ остались одни алкогольные водяные остатки — между тѣмъ, какъ вмѣсто кислотныхъ водяныхъ остатковъ встали остатки амміакальные—называются обыкновенно просто амидами. Таковы будутъ напр: такъ называемые *гликоламидъ*, *лактамидъ*, *маламидъ*, происходящіе отъ гликоловой, молочной, яблочной кислотъ:

$$\left.\begin{matrix}H\\ \{CH_2\\ \{CO\\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ \\ N\end{matrix}, \quad \left.\begin{matrix}H\\ \{C_2H_4\\ \{CO\\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ \\ N\end{matrix}, \quad \left.\begin{matrix}H\\ \{C_2H_3\\ \{2(CO)\\ H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ \\ N_2\end{matrix}$$

Сюда же отнесутся изомерные между собою — *оксибензамидъ*, *оксидрациламидъ* и *оксисалициламидъ* (не-

правильно — *оксибензаминовая* —, *оксидрациламиновая* — и *салициламиновая* кислоты):

$$\left.\begin{matrix} H \\ \{C_6H_5 \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} \{CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Тѣла эти получаются общими способами происхожденія амидовъ, и способны подвергаться вообще превращеніямъ, характеризующимъ амиды; напр., при дѣйствіи щелочей, они, выдѣляя аммiакъ, даютъ соль кислоты. Разумѣется, что кромѣ того они способны обнаруживать и тѣ реакціи, которыя могутъ вообще происходить на счетъ алкогольныхъ водяныхъ остатковъ частицы.

Гидратамиды другаго разряда, изомерные съ первыми, содержащіе только одни кислотные водяные остатки, называются амидокислотами. Примѣромъ болѣе простыхъ изъ нихъ могутъ служить: *амидо-уксусная* кислота (*гликоколлъ, глицинъ, клеевой сахаръ*), *амидо-пропіоновая* кислота (*аланинъ*), *амидо-валеріановая* кислота (*буталанинъ*), *амидо-капроновая* кислота (*лейцинъ, апосепединъ*), *амидо-бензойная* кислота (*бензаминовая* кислота, *бензаланинъ*) соотвѣтствующая, по помѣщенію аммiакальнаго остатка въ частицѣ, оксибензойной кислотѣ, — *антраниловая* кислота, изомерная съ предыдущей и соотвѣтствующая салициловой кислотѣ и проч. (*)

гликоколлъ	лейцинъ	амидо-бензойная и антраниловая кислоты.
$\left.\begin{matrix} H_2 \\ \{C_2H_2 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} \{CO \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} H_2 \\ \{C_5H_{10} \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} \{CO \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} H_2 \\ \{C_6H_4 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} \{CO \\ H \end{matrix}\right\} O$

(*) Сюда же относится, по видимому, *карбопирролловая* кислота, примыкающая къ кислотѣ пирослизевой (если только эта послѣдняя двуатомна) и дающая, выдѣленіемъ углекислоты, щелочь *пирролъ*:

пирослизевая кислота.	карбопирролловая кислота.	пирролъ.
$\left.\begin{matrix} H \\ C_5H_2O \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} C_5H_2O \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_5H_2O \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_5H_2O \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$

Кромѣ замѣчательнаго синтетическаго способа образованія изъ альдегидовъ (ср. §§ 179 и 220), предѣльныя амидокислоты *(глицины)* вообще могутъ быть получаемы чистой реакціей — двойнымъ разложеніемъ однохлоренной или однобромленной кислоты съ амміакомъ; напр.:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CO \\ \quad H \end{array}\right. \!\!\begin{array}{l} \\ \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} O \end{array} + 2H_3N = \begin{array}{r} H_2 \\ \left\{\begin{array}{l} CH_2 \\ CO \end{array}\right. \\ H \end{array} \!\!\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} O \end{array} + H_4NCl.$$

Кромѣ того, глицины могутъ образоваться изъ сложныхъ азотистыхъ веществъ животнаго происхожденія: гликоколлъ образуется напр. изъ клея, при продолжительномъ нагрѣваніи съ кислотами или щелочами, а лейцинъ, подобнымъ же образомъ, можетъ происходить изъ рога и проч. Въ различныхъ органахъ, вещества эти, (особенно послѣднее) находятся и въ готовомъ состояніи.—

Ароматическія амидокислоты могутъ получаться редукціей соотвѣтствующихъ нитрокислотъ, происходящей вообще подъ тѣми же условіями, какъ напр. образованіе анилина изъ нитробензола. Изъ двунитрокислотъ этимъ послѣднимъ способомъ могутъ быть получаемы и двуамидо-кислоты, какъ напр. двуамидо-бензойная кислота:

$$\begin{array}{r} (H_2)_2 \\ \left\{\begin{array}{l} C_6H_3 \\ CO \end{array}\right. \\ H \end{array} \!\!\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} N_2 \\ \left.\begin{array}{l}\\ \\ \end{array}\right\} O \end{array} \quad \text{и т. п.}$$

Какъ предѣльные, такъ и ароматическіе глицины представляютъ твердыя кристаллизующіяся вещества, растворимыя въ водѣ. Они одарены вообще сладковатымъ вкусомъ. По химическому строенію частицы—по содержанію въ ней амміакальнаго остатка съ аминнымъ характеромъ и водянаго кислотнаго остатка—глицины (совершенно согласно тому, что можно предсказать уже a priori) относятся къ кислотамъ какъ щелочи, а къ щелочамъ—какъ кислоты. Съ первыми, они, подобно амміаку и аминамъ, соединяются прямо, со

вторыми даютъ соли, вымѣнивая водородъ на металлъ. Глицины соединяются также съ металлическими солями, производя соединенія типа аммонійныхъ солей. Общія химическія превращенія глициновъ довольно правильны: съ азотистой кислотой и водой, всѣ они даютъ соотвѣтствующія двуатомныя одноосновныя кислоты (см. §§ 179 и 182); при быстромъ нагрѣваніи глициновъ самихъ по себѣ, или при нагрѣваніи со щелочами — происходятъ амины: изъ гликоколла образуется мэфиламинъ, изъ аланина — эфиламинъ, изъ антраниловой кислоты анилинъ (ср. § 254). Слабымъ окисленіемъ получаются изъ глициновъ (исключая гликоколла) соотвѣтствующіе альдегиды.—

Для кислотъ съ большимъ количествомъ водяныхъ остатковъ, между которыми есть и алкогольные, является, конечно, возможность существованія гидратамидовъ съ болѣе сложными формами и въ бо́льшемъ числѣ. Трехатомной одноосновной глицериновой кислотѣ должны, напр., отвѣчать двѣ амидокислоты и одинъ амидъ:

глицериновая кислота.	1-я амидо-кислота.	2-я амидо-кислота.	амидъ.
$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H_2\\ \{C_2H_3\end{array}\right\}O_2\\ \left.\begin{array}{r}\{CO\\ H\end{array}\right\}O\end{array}$,	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H_2\\ \{C_2H_3(HO)\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{r}\{CO\\ H\end{array}\right\}O\end{array}$,	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H_4\\ \{C_2H_3\end{array}\right\}N_2\\ \left.\begin{array}{r}\{CO\\ H\end{array}\right\}O\end{array}$,	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H_2\\ \{C_2H_3\end{array}\right\}O_2\\ \left.\begin{array}{r}\{CO\\ H_2\end{array}\right\}N\end{array}$

Кислота съ однимъ амміакальнымъ остаткомъ (1-я) извѣстна, по видимому, подъ именемъ *серина*, какъ продуктъ особой обработки шелка. Въ самомъ дѣлѣ, дѣйствіемъ азотистой кислоты, серинъ даетъ кислоту глицериновую (Cramer).

Для трехатомной двуосновной яблочной кислоты тоже существуетъ соотвѣтственный рядъ слѣдующихъ гидратамидовъ:

яблочная кислота.	амидо-кислота (аспарагиновая кислота).	аминовая (маламиновая) кислота.
$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\ \{C_2H_3\end{array}\right\}O\\ \left.\begin{array}{r}\{2(CO)\\ H_2\end{array}\right\}O_2\end{array}$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H_2\\ \{C_2H_3\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{r}\{2(CO)\\ H_2\end{array}\right\}O_2\end{array}$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\ \{C_2H_3\end{array}\right\}O\\ \left.\begin{array}{r}\{2(CO)(HO)\\ H_2\end{array}\right\}N\end{array}$

амидо-аминовая кислота (аспарагинъ).	амидъ (маламидъ).
$\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N$ $\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ 2(CO)(HO) \end{matrix}\right.$ $\left.\begin{matrix} 2(CO)(HO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O$ $\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ 2(CO) \end{matrix}\right.$ $\left.\begin{matrix} 2(CO) \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$

Два изъ этихъ веществъ — *маламиновая* кислота и *маламидъ* — получаются способами вполнѣ отвѣчающими тѣмъ реакціямъ, которыя, вообще, даютъ начало амидамъ: оба онѣ происходятъ или потерею воды—первое изъ кислой—,а второе изъ средней амміакальной яблочнокислой соли, или — дѣйствіемъ амміака на яблочнокислый эфилъ. Въ послѣднемъ случаѣ образуется маламидъ, когда реакція происходитъ въ алкогольномъ растворѣ и—маломинокислый эфилъ, если дѣйствовать на яблочный эфиръ сухимъ амміакомъ.—

Аспарагинъ встрѣчается готовымъ въ молодыхъ росткахъ разныхъ растеній (спаржи, бобовъ, гороха и проч.), а аспарагиновая кислота (оптически-дѣятельное видоизмѣненіе) происходитъ изъ него подъ вліяніемъ щелочей. Другое (недѣйствующее на поляризованный лучъ) видоизмѣненіе аспарагиновой кислоты приготовлено присоединеніемъ воды къ *фумаримиду* (см. § 268).

фумаримидъ.

$$\left.\begin{matrix} (C_4H_2O_2)'' \\ H \end{matrix}\right\} N + 2H_2O = C_4H_7O_4N.$$

Превращеніе аспарина въ аспарагиновую кислоту совершенно отвѣчаетъ общему превращенію амидовъ: оно основывается на выдѣленіи амиднаго (соединеннаго съ окисленнымъ углемъ) амміакальнаго остатка и замѣщеніи его водянымъ остаткомъ. Также отвѣчаетъ общимъ законамъ превращенія переходъ аспарагина и видоизмѣненій аспарагиновой кислоты въ яблочную, дѣйствіемъ азотистой кислоты. Недѣйствующее (оптически) видоизмѣненіе аспарагиновой кислоты даетъ при этомъ недѣйствующую яблочную кислоту (ср. § 191).

Приведенные здѣсь примѣры относящіеся къ веще-

ствамъ наиболѣе изслѣдованнымъ, достаточно указываютъ прилагаемость общихъ законовъ къ амміакальнымъ прозводнымъ кислотъ, имѣющихъ атомность бо́льшую двухъ. — Очевидно, что при болѣе значительной атомности и основности кислотъ (напр. для кислотъ виннокаменной, лимонной и т. п.) увеличивается и число возможныхъ амміакальныхъ производныхъ.

Замѣщенныя производныя амидокислотъ.

265. Замѣщеніе амміакальнаго или воднаго водорода амидо-кислотъ и такъ-называемыхъ амидовъ, содержащихъ алкогольные водяные остатки, различными группами — даетъ начало новымъ безчисленнымъ производнымъ. Для каждаго амміакальнаго остатка можетъ существовать два случая замѣщенія—обмѣнъ одного или обоихъ паевъ водорода; далѣе, случаи замѣщенія будутъ различаться, смотря потому въ какомъ амміакальномъ или водномъ остаткѣ — соединенномъ съ окисленнымъ или съ гидрогенизированнымъ углемъ — произошло замѣщеніе. Все это, очевидно, должно условливать огромное разнообразіе происходящихъ веществъ и многочисленные случаи изомеріи между ними. — Для гликоколла и для гликоламида, напр. при замѣщеніи въ нихъ мэфиломъ водорода амміакальнаго или воднаго, могутъ происходить слѣдующія производныя, изомерныя или метамерныя между собою:

амидъ метоксацетовой кислоты.	мэфил-амидъ гликоловой кислоты.	мэфил-гликоколлъ (саркозинъ).	эфиръ гликоколла.
$\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_2\end{array}\right\}O$ $\left.\begin{array}{r}CO\\ H_2\end{array}\right\}N$,	$\left.\begin{array}{r}H\\ CH_2\end{array}\right\}O$ $\left.\begin{array}{r}CO\\ (CH_3)H\end{array}\right\}N$,	$\left.\begin{array}{r}(CH_3)H\\ CH_2\end{array}\right\}N$ $\left.\begin{array}{r}CO\\ H\end{array}\right\}O$,	$\left.\begin{array}{r}H_2\\ CH_2\end{array}\right\}N$ $\left.\begin{array}{r}CO\\ CH_3\end{array}\right\}O$

При замѣщеніи эфиломъ вмѣсто мэфила, произойдутъ такіе же метамеры, которые, кромѣ того, будутъ метамерны и съ слѣдующими двумэфилированными производными:

$$\left.\begin{array}{r}CH_3\\ CH_2\end{array}\right\}O\ \left.\begin{array}{r}CO\\ (CH_3)H\end{array}\right\}N,\quad \left.\begin{array}{r}H\\ CH_2\end{array}\right\}O\ \left.\begin{array}{r}CO\\ (CH_3)_2\end{array}\right\}N,\quad \left.\begin{array}{r}(CH_3)_2\\ CH_2\end{array}\right\}N\ \left.\begin{array}{r}CO\\ H\end{array}\right\}O,\quad \left.\begin{array}{r}(CH_3)H\\ CH_2\end{array}\right\}N\ \left.\begin{array}{r}CO\\ CH_3\end{array}\right\}O.$$

Подобныя вещества вообще легко получаются соотвѣтственными реакціями: однѣ изъ нихъ происходятъ при употребленіи мэфиламина или димэфиламина вмѣсто амміака, другіе — двойными разложеніями незамѣщеннаго гидратамида или его металлическаго производнаго съ CH_3J и т. п. Напр. саркозинъ (ср. § 261) полученъ (Vohlhard). дѣйствіемъ мэфиламина на однохлороуксусную кислоту. — Такія же отношенія существуютъ, безъ сомнѣнія, и для ароматическихъ веществъ; напр. *тирозинъ,* полученный (Liebig) при дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали на творожину и на другія подобныя вещества, находимый также иногда въ нѣкоторыхъ животныхъ организмахъ — представляетъ, вѣроятно, одно изъ эфилированныхъ производныхъ амидорациловой (амидопараоксибензойной) кислоты.

Понятно, что замѣщенныя производныя, соотвѣтствующія упомянутымъ, могутъ содержать и кислотные радикалы вмѣсто алкогольныхъ, и что для нихъ тоже должны существовать случаи метамеріи. Между такими производными болѣе извѣстны такъ называемая *гиппуровая* кислота и соотвѣтствующія ей кислоты *толуровая*, *куминуровая* и проч. Вещества эти вообще представляютъ гликоколлъ, въ которомъ, вмѣсто пая амміакальнаго водорода, находится радикалъ одноосновной ароматической кислоты. Въ гиппуровой кислотѣ — это радикалъ бензоилъ. Вещество метамерное съ гиппуровой кислотой—кислота *ацетоксибензаминовая* (Foster)— представляетъ, такъ сказать, обратный случай. Это — бензаланинъ, въ которомъ, вмѣсто пая амміакальнаго водорода, находится радикалъ уксусной кислоты:

гиппуровая (бензуровая) кислота.	ацетоксибензаминовая кислота.
$\left.\begin{matrix} H \\ C_7H_5O \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\rbrace N$ $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\rbrace O$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3O \\ \left\{\begin{matrix} C_6H_4 \\ CO \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\rbrace N$ $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\rbrace O$

Гиппуровая кислота находится преимущественно въ

мочѣ травоядныхъ животныхъ, и вообще появляется въ мочѣ, если принимать бензойную кислоту. Подобнымъ же образомъ толуиловая и куминовая кислоты, проходя чрезъ организмъ, выдѣляются съ мочею въ видѣ кислотъ толуровой и куминуровой. — Превращенія гиппуровой кислоты представляютъ хорошій примѣръ различныхъ направленій, по которымъ можетъ распадаться частица, смотря по различію вліяній на нее дѣйствующихъ. Кислоты разлагаютъ гиппуровую кислоту, при помощи элементовъ воды, на бензойную кислоту и гликоколлъ; подобнымъ же образомъ дѣйствуютъ щелочи; азотистая кислота даетъ съ ней бензогликоловую кислоту; при нагрѣваніи съ перекисью свинца и водой, гиппуровая кислота производитъ бензамидъ. Дѣйствіемъ хлора или азотной кислоты, гиппуровая кислота можетъ охлоряться или нитроваться, и это замѣщеніе происходитъ въ фенилѣ бензоила, обладающемъ, какъ извѣстно, вообще способностью легко вымѣнивать свой водородъ. Отъ *нитрогиппуровой* кислоты можно переходить далѣе, возстановленіемъ, къ болѣе сложному гидратамиду, *амидогиппуровой* кислотѣ. — Ацетоксибензаминовая кислота можетъ получаться нагрѣваніемъ бензаланина съ крѣпкой уксусной кислотой. — Вмѣсто ароматическаго радикала, разумѣется, можетъ входить въ подобныя соединенія и радикалъ предѣльной кислоты. Такова кислота *ацетуровая* $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)H \\ \left\{\begin{matrix}CH_2 \\ CO\end{matrix}\right. \\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N \\ O\end{matrix}$, получаемая дѣйствіемъ хлористаго ацетила на серебряное производное гликоколла (Kraut и Hartmann).

Салициловая и анисовая кислоты, проходя чрезъ организмъ, могутъ, въ свой чередъ, претерпѣвать превращеніе въ *салицилуровую* и *анисуровую* кислоты, представляющія болѣе сложныя формы. Въ самомъ дѣлѣ, вещества эти соотвѣтствуютъ гиппуровой кислотѣ, но вмѣсто простаго ароматическаго радикала, въ первой изъ нихъ содержится гидратная группа $\left[\left\{\begin{matrix}C_6H_4(HO) \\ CO\end{matrix}\right.\right]$,

а во второй—нецѣльная группа $\left[\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_4 \\ CO \end{matrix}\right\} O \Big]'$, представляющія салициловую и анисовую кислоты безъ кислотнаго водянаго остатка. Притомъ, въ обѣихъ этихъ формулахъ, группа C_6H_4'' не одна и та же, такъ какъ анисовая кислота соотвѣтствуетъ не салициловой, а параоксибензойной кислотѣ (см. § 246).—

Всѣ уровыя кислоты хорошо кристаллизуются и не улетучиваются безъ разложенія.

Къ кислотамъ этимъ, по способности производить гликоллъ и кислоту, распадаясь при помощи элементовъ воды—приближаются кислоты значительной сложности: *гликохолевая* $C_{26}H_{43}NO_6$ и *гіогликохолевая* $C_{27}H_{43}NO_5$. Та и другая, въ видѣ натронной соли, находятся въ желчи; первая—преимущественно въ бычачьей, вторая—въ свиной. Упомянутымъ распаденіемъ, кромѣ гликоколла, изъ первой происходитъ *холевая кислота* $C_{24}H_{40}O_5$ а изъ второй—*гіохолевая* кислота $C_{25}H_{40}O_4$ (ср. § 248).—

Примѣромъ гидратамидовъ еще болѣе сложной формы, но подчиняющихся, относительно строенія, тѣмъ же общимъ простымъ законамъ, могутъ служить *дигликоламидная* и *тригликоламидная* кислоты (Heintz,) представляющія продукты дѣйствія монохлороуксусной кислоты на амміакъ, и образующіяся въ этой реакціи вмѣстѣ съ гликоколломъ. Если смотрѣть на гликоколлъ какъ на первичный амидъ, то двѣ названныя кислоты являются вторичнымъ и третичнымъ амидомъ:

гликоколлъ.	дигликоламидная кислота.	тригликоламидная кислота.
$\left.\begin{matrix} R' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix} R''_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$	R'_3N ,

где $R' = \left[\begin{matrix} CH_2 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O \Big]'$. Понятно, что дигликоламидная кислота двуосновна, тригликоламидная—трехосновна. Первая изъ нихъ способна еще соединяться съ кислотами,

подобно гликоколлу; въ послѣдней, способность эта ослаблена—вѣроятно, присутствіемъ сравнительно большаго количества кислорода.

Интересный случай изомеріи съ дигликоламидною кислотой представляетъ дигликоламиновая кислота, существованіе которой совершенно отвѣчаетъ апріорическому выводу. Кислота эта представляетъ первичное аміакальное производное одной изъ дигликоловыхъ кислотъ (ср. §§ 44 и 243), т. е. будетъ $R'H^2N$, гдѣ $R' = \left[\left(\begin{matrix} C_2H_2O \\ C_2H_2O \end{matrix} \right\} O \right)'' HO \right]'$.—

Тіопроизводныя гидратамидовъ.

266. Различныя амміакальныя производныя, содержащія сѣру вмѣсто части—или всего кислорода, изслѣдованы сравнительно мало. Примѣромъ ихъ могутъ служить тіокарбамидныя соединенія, относящіяся къ углесѣрѣ также, какъ соотвѣтствующія имъ кислотныя тѣла относятся къ углекислотѣ. Тіо-мочевина (тіо-карбамидъ) остается пока неизвѣстною: между тѣмъ какъ ціанокислый аммоній непостояненъ, и всегда стремится перегруппироваться въ мочевину (ср. § 259), соотвѣтствующая ему тіо-соль—роданистый или сѣроціанистый аммоній $\left. \begin{matrix} CN \\ H_4N \end{matrix} \right\} S$ — напротивъ, представляетъ частицу сохраняющую свое строеніе. Извѣстны однако замѣщенныя производныя тіо-мочевины—напр. фенильное, аллильное—*фенил-тіо-карбамидъ* (*тіо-карбанилидъ*) *аллил-тіо-карбамидъ* (*тіо-синнаминъ*), образующіеся совершенно аналогично замѣщеннымъ мочевинамъ (см. § 261) при дѣйствіи амміака на сѣроціанистый фенилъ $\left. \begin{matrix} CN \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\} S$ и сѣроціанистый аллилъ (летучее масло горчицы) $\left. \begin{matrix} CN \\ C_3H_5 \end{matrix} \right\} S$.

Другія тіо-карбамидныя соединенія отвѣчаютъ болѣе или менѣе кислороднымъ: дѣйствіемъ амміака на углесѣру происходитъ *дитіокарбаминокислый аммоній*, изъ котораго сама *дитіокарбаминовая* кислота можетъ быть

получена въ видѣ желтаго, легко разлагающагося масла. Хлоръ, дѣйствуя на двутіо-карбаминокислый аммоній, подобно тому какъ іодъ—на меркаптиды и проч., отнимаетъ аммоній, и образуетъ особое бѣлое кристаллическое порошковатое двутіо-соединеніе—*гидранзотинъ*:

гидранзонтинъ.

$$2\left(\begin{matrix}H_2\\CS\\H_4N\end{matrix}\left\}\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\right.\right) + Cl_2 = \begin{matrix}H_2\\CS\\CS\\H_2\end{matrix}\left\}\begin{matrix}N\\(S_2)''\\N\end{matrix}\right. + 2H_4NCl$$

На присутствіе въ гидранзотинѣ группы $(S_2)''$ указываетъ и его способность легко выдѣлять свободную сѣру.—При дѣйствіи амміака на сложные эфиры двутіоугольной кислоты (ср. § 286) происходятъ тѣла, являющіяся, съ одной стороны, сложными эфирами тіокарбаминовой кислоты, съ другой—амидами эфило-двутіоугольныхъ кислотъ, напр:

двутіоуглекислый (ксантогенокислый эфилъ. ксантогенамидъ.

$$\begin{matrix}C_2H_5\\CS\\C_2H_5\end{matrix}\left\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix}\right. + H_3N = \begin{matrix}H_2\\CS\\C_2H_5\end{matrix}\left\}\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$$

Къ числу амидныхъ тіопроизводныхъ принадлежитъ, вѣроятно, также *цистинъ* $C_3H_7O_2SN$, встрѣчающійся изрѣдка въ мочѣ и въ мочевыхъ камняхъ у человѣка, и представляющій серинъ (амидоглицериновую кислоту), въ которомъ, вмѣсто одного пая кислорода, находится пай сѣры.

Сюда же относятся, вѣроятно, кристаллическія тѣла—*тіалдинъ, тіобензалдинъ, карботіалдинъ и карботіацетонинъ*. Первыя два изъ этихъ тѣлъ происходятъ изъ соотвѣтствующихъ альдегидовъ, дѣйствіемъ амміака и сѣроводорода:

тіалдинъ.

$$3C_2H_4O + H_3N + 2H_2S = C_6H_{13}NS_2 + 3H_2O\,,$$

$$\overset{\text{тіобензалдинъ.}}{3C_7H_6O + H_3N + 2H_2S = C_{21}H_{19}NS_2 + 3H_2O};$$

третье изъ названныхъ веществъ получается изъ альдегид-амміака подъ вліяніемъ углесѣры:

$$\overset{\text{карботіалдинъ.}}{2(C_2H_4O + H_3N) + CS_2 = C_5H_{10}N_2S_2 + 2H_2O},$$

а четвертое образуется изъ ацетона съ амміакомъ и углесѣрою:

$$\overset{\text{карботіацетонинъ.}}{3C_3H_6O + 2H_3N + CS_2 = C_{10}H_{18}N_2S_2 + 3H_2O}.$$

Группа 5-я. **ИМИДЫ И НИТРИЛЫ.**

Общія отношенія имидовъ и нитриловъ.

267. Названіемъ *имидовъ* обозначаются преимущественно тѣла представляющія соединенія двуатомныхъ кислотныхъ радикаловъ съ двуатомнымъ амміакальнымъ остаткомъ (HN)'', а нитрилами называются амміакальныя производныя кислотъ несодержащія ни кислорода, ни амміакальнаго водорода, и представляющія, слѣдовательно, соединеніе углеводороднаго остатка кислотныхъ радикаловъ (кислотный радикалъ потерявшій кислородъ) съ азотомъ.—Такъ какъ сродство, которымъ дѣйствуютъ кислотные радикалы принадлежитъ углю группы CO, то, слѣдовательно, когда кислородъ кислотнаго радикала выдѣляется, во взаимнодѣйствіе съ сродствомъ азота вступаетъ именно углеродный пай, бывшій окисленнымъ. Ясно, что здѣсь происходитъ, такимъ образомъ, группа CN т. е. ціанъ, и нитрилъ является ціанистымъ соединеніемъ той группы, которая въ радикалѣ кислоты была въ соединеніи съ группой CO.—Съ чисто-теоретической точки зрѣнія мыслимы однако же и такіе случаи, гдѣ нитрилъ не заключалъ бы ціана: такой случай имѣлъ бы, очевидно, мѣсто, если бы кислородъ въ радикалѣ кислоты, отъ которой нитрилъ произошелъ, былъ связанъ не съ однимъ, а съ двумя различными паями угля.—

Какъ амиды такъ и нитрилы, подобно амидамъ и аминовымъ кислотамъ, находятся въ опредѣленномъ отношеніи къ амміакальнымъ солямъ кислотъ. Первые

представляютъ кислую соль, потерявшую воды вдвое болѣе, чѣмъ нужно для образованія аминовой кислоты, или—что тоже—они представляютъ аминовую кислоту, выдѣлившую въ видѣ воды водяной остатокъ и часть аммiакальнаго водорода. Нитрилы, съ своей стороны, являются средними аммiакальными солями, выдѣлившими воды вдвое болѣе, чѣмъ нужно для образованія амида, или—амидами потерявшими воду. Напр:

кислый янтарнокислый аммоній. — сукцинимидъ.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H(H_4N) \end{matrix}\right\} O_2 - 2H_2O = \left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

или

сукцинаминовая кислота.

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix} - H_2O = \left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

и далѣе

уксуснокислый аммоній. — ацетонитрилъ или ціанистый мэфилъ.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \left\{\begin{matrix} CO \\ H_4N \end{matrix}\right\} O \end{matrix} - 2H_2O = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}\right.$$

или

ацетамидъ.

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \end{matrix}\right. \left.\begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N - H_2O = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}\right.$$

муравейнокислый аммоній. — формонитрилъ или ціановодородъ (синильная кислота).

$$\left.\begin{matrix} CHO \\ H_4N \end{matrix}\right\} O - 2H_2O = CNH$$

щавелево-кислый аммоній — ціанъ (оксалонитрилъ).

$$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_4N \\ CO \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H_4N \end{matrix}\right\} O \end{matrix} - 2H_2O = \left\{\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\right.$$

оксамидъ.

$$\left.\begin{matrix}H_2\\CO\\CO\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\N\end{matrix} - 2H_2O = \begin{cases}CN\\CN\end{cases}$$

Такое образованіе имидовъ и нитриловъ (ср. § 259), изъ амміакальныхъ солей или амидовъ, происходитъ на самомъ дѣлѣ, и всѣмъ имъ свойственны, съ другой стороны, обратныя превращенія, совершающіяся при участіи элементовъ воды.—

Имиды. 268. Имидовъ вообще извѣстно немного. Наиболѣе изслѣдованнымъ представителемъ ихъ можетъ считаться *сукцинимидъ*, получаемый или нагрѣваніемъ сукцинамида, или, также, дѣйствіемъ амміака на янтарный ангидридъ:

$$(C_4H_4O_2)''O + H_3N = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N + H_2O \ .$$

Сукцинимидъ представляетъ кристаллическое тѣло, способное улетучиваться безъ разложенія. Его амміакальный водородъ, при дѣйствіи азотнокислаго серебра, можетъ замѣщаться серебромъ (ср. § 260).

Карбимидомъ можетъ, по нѣкоторымъ превращеніямъ, считаться ціановая кислота (см. ниже). Необходимо однако имѣть въ виду, что оба названія эти предполагаютъ различное строеніе частицы:

карбимидъ. $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N$ ціановая кислота. $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O$.

Далѣе стоитъ еще замѣтить такъ-называемые *фумаримидъ, салицилимидъ, лейцинимидъ* и *парамидъ (меллитимидъ)*.

При нагрѣваніи кислаго яблочнокислаго аммонія—потерею воды въ большемъ количествѣ, чѣмъ нужно бы для образованія малимида (до сихъ поръ неизвѣстнаго)—

происходитъ *фумаримидъ* $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}N$. Вещество это можетъ представлять однако и яблочный нитрилъ $(C_4H_3O_2)'''N$ Въ первомъ предположенiи, оно должно быть непредѣльно, во второмъ—предѣльно. При продолжительномъ нагрѣванiи съ соляной кислотой, фумаримидъ, принимая воду, переходитъ въ оптически-недѣятельную аспарагиновую кислоту (ср. §§ 191 и 264), и превращенiе это говоритъ скорѣе въ пользу перваго предположенiя. *Салицилимидъ* $\left.\begin{matrix}C_7H_4O.\\H\end{matrix}\right|N$. происходитъ при нагрѣванiи такъ называемый *салициламиновой* (см. § 264) кислоты, получаемой дѣйствiемъ амміака на масло гольтерiи.

Лейцинимидъ $\left.\begin{matrix}(C_6H_{10}O)''\\H\end{matrix}\right|N$, называемый иногда также *лейциновымъ нитриломъ*, образуется при нагрѣванiи лейцина, вслѣдствiе потери воды (Kohler).

Такъ-называемый *парамыдъ* приготовляется нагрѣванiемъ меллитокислаго аммонiя. Онъ представляетъ, вѣроятно *меллитимидъ* $\left.\begin{matrix}C_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N$. Незная положительно вѣса частицы тѣла, можно считать его впрочемъ, какъ имидомъ, такъ (удвояя формулу) и вторичнымъ амидомъ:

имидъ.	вторичный амидъ.
$\left.\begin{matrix}N''\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}N''_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Это замѣчанiе прилагается и къ парамиду, представляющему аморфное, порошковатое, нерастворимое въ водѣ и нелетучее тѣло.

Къ амидамъ относятся вѣроятно также *карбостирилъ* представляющiй, быть можетъ, *цимтимидъ* $\left.\begin{matrix}C_9H_6O\\H\end{matrix}\right\}N$ и происходящiй потерею (непрямою) воды изъ амидокоричной кислоты.

269. Изъ амміакальныхъ солей или изъ амидовъ различныхъ кислотъ образуются нитрилы, потерею воды, **Нитрилы и ихъ замѣщен**

ныя произ- водныя.

болѣе или менѣе легко. Иногда, для превращенія достаточно просто продолжительнаго нагрѣванія; напр. бензонитрилъ или ціанистый фенилъ происходитъ при перегонкѣ бензойнокислаго амміака; иногда же нужно содѣйствіе веществъ, отнимающихъ воду: такъ вообще, нитрилы предѣльныхъ кислотъ получаются, если амміакальная соль или амидъ перегоняются съ фосфорнымъ ангидридомъ.—Отъ алкоголей къ нитриламъ можно переходить различными двойными разложеніями: нитрилы получаются, напр., при нагрѣваніи ціанистаго калія въ алкогольномъ растворѣ съ іодангидридами алкоголей, или—при сухой перегонкѣ ціанистаго калія съ эфилосѣрнокислыми солями.

Бензонитрилъ образуется еще, вмѣстѣ съ различными продуктами, при пропусканіи паровъ анилина сквозь раскаленную трубку (A. W. Hofmann). Такъ какъ здѣсь получается, между прочимъ, и синильная кислота, то это происхожденіе бензонитрила, вѣроятно, имѣетъ мѣсто въ силу реакціи:

$$CNH + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = C_7H_5N + H_3N \; .$$

Нѣкоторые нитрилы происходятъ при окисленіи азотистыхъ веществъ животнаго происхожденія: клея, бѣлка и т. п.

Два простѣйшіе нитрилы—муравейный и щавелевый (ціановодородъ и ціанъ)—получаются еще и особыми реакціями (см. § 270). За исключеніемъ этихъ двухъ нитриловъ, газоразныхъ при обыкновенной температурѣ, остальные представляютъ вообще жидкости, болѣе или менѣе летучія и сильно пахнущія.

Со щелочами нитрилы легко переходятъ въ соль кислоты, съ бромомъ могутъ соединяться, присоединяя Br_2 (Engler), съ хлористыми соединеніями различныхъ металлоидовъ и металловъ они тоже способны вступать въ соединеніе.

Къ нитриламъ приближаются довольно многочисленныя соединенія ціана съ различными углеродистыми группами, получаемыя вообще двойными разложеніями

Хлористый ацетилъ, при нагрѣваніи съ ціанистымъ серебромъ, производитъ *ціанистый ацетилъ* $\begin{cases} CH_3 \\ CO(CN) \end{cases}$ — жидкость, кипящую около 93° (Hübner). Со щелочами вещество это не выдѣляетъ амміака, какъ это дѣлаютъ нитрилы, но даетъ (также какъ и съ водою), подобно галоидангидридамъ, уксусную кислоту и ціановодородъ. При сохраненіи, и, особенно, въ присутствіи сухаго ѣдкаго кали, ціанистый ацетилъ удвояется и даетъ полимеръ —*диціандіацетилъ* — кристаллическое тѣло, кипящее около 208°.—Дѣйствуя оброменнымъ бромацетиломъ на ціанистое серебро, можно получить два изомера (ср. § 226) $\begin{cases} CH_2(CN) \\ COBr \end{cases}$ и $\begin{cases} CH_2Br \\ CO(CN) \end{cases}$ (Hübner). Оба эти соединенія кристалличны; первое изъ нихъ гораздо труднѣе втораго растворяется въ эфирѣ, и со щелочами даетъ амміакъ и малоновую кислоту (ср. § 184), между тѣмъ какъ второе, теряя ціанъ въ видѣ ціановодорода, производитъ бромоуксусную кислоту. Между содержаніемъ ціана соединеннаго съ алкогольной стороной группы $\left(\begin{cases} CH_2 \\ CO \end{cases}\right)$ и ціана, соединеннаго съ кислотной стороной той же группы, существуетъ, слѣдовательно, рѣзкая разница: первый относится къ реагентамъ какъ ціанъ нитриловъ, второй содержится подобно галоидамъ кислотныхъ галоидангидридовъ.—Примѣромъ ціанистыхъ соединеній, содержащихъ и водяной остатокъ, могутъ служить ціангидринъ гликола, ціаноуксусная кислота и ціанопропіоновая кислота—вещества интересныя по превращеніямъ, но почти неизвѣстныя въ чистомъ видѣ (ср. §§ 179 и 184).

Для нѣкоторыхъ нитриловъ—въ особенности для ацетонитрила (ціанистаго мэфила)—извѣстны охлоренныя и нитрованныя производныя: напр., трихлороуксуснокислый амміакъ, при перегонкѣ съ фосфорнымъ ангидридомъ, даетъ трехохлоренный ацетонитрилъ C_2Cl_3N. Бензонитрилъ съ азотной кислотой можетъ прямо переходить въ кристаллическое однонитрованное приозводное, а различные нитропроизводныя ацетонитрила по-

лучаются (Шишковъ) изъ такъ-называемыхъ *гремучекислой* ртути и *гремучекислаго* серебра. Оба послѣднія вещества приготовляются раствореніемъ металловъ въ избыткѣ азотной кислоты, и нагрѣваніемъ этаго раствора съ прибавкой виннаго спирта. Они представляютъ бѣлосѣроватые, труднорастворимые, мелкіе кристаллы, разлагающіеся при нагрѣваніи, ударѣ или треніи, съ чрезвычайно сильнымъ взрывомъ. Вмѣсто ртути и серебра могутъ находиться въ гремучекислыхъ соединеніяхъ и другіе металлы; напр., вліяніемъ мѣди и цинка на ртутное производное, получаются гремучекислая мѣдь и гремучекислый цинкъ, а при дѣйствіи на цинковое соединеніе ѣдкаго кали, магнезіи, барита, или— на серебряное соединеніе—хлористыхъ щелочныхъ металловъ, происходятъ растворимыя кристаллическія тѣла, заключающія, на половину, цинкъ или серебро и калій, барій или магній.—Всѣ эти металлическія производныя представляютъ *однонитрованный ацетонитрилъ*, въ которомъ водородъ замѣщенъ металломъ; напр.

$$C_2(NO_2)Ag_2N,\ C_2(NO_2)Hg''N,\ C_2(NO_2)AgKN$$

Дѣйствіемъ азотной кислоты на баритокаліиное соединеніе, можно, далѣе, получить $C_2(NO_2)AgHN$, а дѣйствіемъ брома на гремучекислое серебро происходитъ $C_2(NO_2)Br_2N$.—Однонитрованный ацетонитрилъ въ самостоятельномъ видѣ не извѣстенъ; онъ былъ бы полимеренъ съ ціановой кислотой:

$$C_2(NO_2)H_2N = C_2H_2N_2O_2;\quad \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O = CNHO\ ,$$

и дѣйствительно, гремучекислые металлы разсматривались прежде съ этой точки зрѣнія, и считались не нитрованными производными, а солями особой гремучей кислоты.

При кипяченіи гремучекислой ртути съ хлористыми или іодистыми соединеніями щелочныхъ металловъ, происходитъ кристаллическое, легко-растворимое вещество,

названное *изоціануровой* или *фульминуровой* кислотой $C_3H_3O_3N_3$ (Шишковъ, Liebig). Тѣло это, по эмпирической формулѣ, тоже полимерно съ ціановой кислотой, но, безъ сомнѣнія, содержитъ группу NO_2. При дѣйствіи смѣси азотной и сѣрной кислотъ, изоціануровая кислота производитъ *тринитроацетонитрилъ* $C_2(NO_2)_3N$, а этотъ послѣдній, съ сѣроводородомъ, даетъ тѣло, представляющее амміакальную соль *двунитроацетонитрила* $C_2(NO_2)_2(H_4N)N$, изъ котораго, сѣрною кислотою, выдѣляется самый двунитроацетонитрилъ. Оба нитрованные ацетонитрилы представляютъ кристаллическія, легкоплавкія тѣла. Двунитроацетонитрилъ содержится какъ кислота: его водородъ легко замѣщается металлами при дѣйствіи щелочей. Тринитроацетонитрилъ, съ водою или спиртомъ—особенно при нагрѣваніи—разлагается на углекислоту и амміакальную соль нитроформа $C(H_4N)(NO_2)_3$ (ср. § 126), изъ которой, далѣе, можетъ быть приготовленъ самый нитроформъ и, потомъ—новымъ нитрованіемъ—четырехнитрованный болотный газъ (Шишковъ).

Группа 6-я. **ЦІАНИСТЫЯ СОЕДИНЕНІЯ.**

Характеръ ціанистыхъ соединеній вообще.

270. Группа $(CN)'$—*ціанъ* (*синеродъ*)—представляетъ по преимуществу углеродистый радикалъ, въ прежнемъ смыслѣ этаго слова. Ціанъ дѣйствительно аналогиченъ въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ съ элементами, а именно—съ галоидами. Въ свободномъ или отдѣльномъ состояніи, онъ представляетъ частицу $(CN)_2 = Cy_2$, подобно частицамъ Cl_2, Br_2, и, точно также какъ галоиды, спосособенъ вступать въ реакціи прямо; напр., калій можетъ сгорать въ атмосферѣ ціана, производя ціанистый калій. Нѣкоторые изъ ціанистыхъ металловъ, до извѣстной степени, дѣйствительно аналогичны съ галоидными соединеніями: ціанистый калій кристаллизуется въ кубахъ, подобно хлористому калію, а ціанистое серебро, также какъ и хлористое, получается въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка, нерастворимаго въ водѣ.

Примыкая такимъ образомъ къ элементамъ, ціанъ,

въ то же время, способенъ давать производныя съ значительнымъ вѣсомъ частицы и, вообще, вызывать явленія весьма сложныя и характеристичныя. —Эти послѣдн ія отношенія условливаются многоатомностью составныхъ частей ціана и способностью его частицы разлагаться въ извѣстныхъ случаяхъ, при чемъ углеродъ ціана поступаетъ въ новую углеродистую—,а азотъ въ новую азотистую частицу. Распаденія эти совершаются преимущественно при пособіи воды, при чемъ кислородъ, или кислородъ и часть водорода даютъ, съ углемъ ціана, частицу углеродистую болѣе или менѣе окисленную, между тѣмъ какъ водородъ съ азотомъ выдѣляются въ видѣ амміака. Такой родъ превращеній сближаетъ ціанистыя соединенія съ амміакальными производными, позволяя напр. разсматривать ціанъ какъ оксалонитрилъ, ціановодородъ—какъ формонитрилъ, ціановую кислоту (по эмпирической формулѣ)—какъ карбимидъ. Разложеніямъ этимъ отвѣчаетъ и особый родъ образованія ціанистыхъ соединеній, потерею воды изъ амміакальныхъ производныхъ, примѣромъ котораго могутъ служить нитрилы. Въ самомъ дѣлѣ, какъ скоро въ частицѣ азотистаго органическаго вещества происходитъ превращеніе, при которомъ три единицы сродства, принадлежащаго паю азота насыщаются сродствомъ углероднаго *пая*, то образующееся соединеніе является содержащимъ ціанъ. Такое воззрѣніе очевидно предполагаетъ, что единица сродства группы $(CN)'$ принадлежитъ углю, т. е. $(CN)'=(C^{IV}N''')'$, и дѣйствительно, принимая во вниманіе возможность образованія нитриловъ двойнымъ разложеніемъ алкогольнаго галоидангидрида съ ціанистымъ металломъ, и переходя изъ нитриловъ къ кислотамъ, гдѣ всѣ паи угля несомнѣнно прямо связаны между собою—нельзя сомнѣваться, что $(CN)'$ можетъ дѣйствовать углероднымъ сродствомъ Съ другой стороны однако же, нельзя отвергать и возможность дѣйствія, со стороны ціана, сродствомъ азотнымъ. Въ этихъ случаяхъ, ціанъ могъ бы разсматриваться какъ $(CN)'=(C^{IV}N^{V})'$. Быть можетъ, это различіе связыванія сродствомъ угля или сродствомъ азо-

та и условливаетъ двойственное состоянiе металловъ въ сложныхъ цiано-металлическихъ соединенiяхъ.

Другая особенность цiана и его соединенiй, ставящая ихъ среди органическихъ веществъ наиболѣе сложнаго характера, состоитъ въ существованiи полимерныхъ группъ (CnNn), имѣющихъ атомность n т. е. равняющуюся количеству паевъ цiана, изъ которыхъ группа произошла. Къ этой способности близко примыкаетъ другая: образованiе такихъ сложныхъ металлическихъ цiанистыхъ производныхъ, въ которыхъ часть металла находится въ состоянiи совершенно отличномъ отъ состоянiя другой его части (см. ниже).

Цiанъ и соединенiя его съ одноатомными элементами.

271. Цiанистыя соединенiя или, правильнѣе, цiанъ въ нихъ находящiйся, происходитъ не только изъ азотистыхъ органическихъ соединенiй болѣе или менѣе сложныхъ, но можетъ также образоваться, если свободные уголь и азотъ взаимнодѣйствуютъ при возвышенной температурѣ, въ присутствiи щелочи: при пропусканiи азота или атмосфернаго воздуха чрезъ раскаленную смѣсь угля съ калiемъ, или съ ѣдкимъ кали, съ углекислымъ калiемъ или съ баритомъ, получаются цiанистый калiй или цiанистый барiй. Безуглеродныя соединенiя азота, дѣйствуя на безазотныя углеродистыя соединенiя тоже могутъ производить цiанъ: цiанистый калiй образуется, напр., при вспышкѣ смѣси селитры съ солями нѣкоторыхъ органическихъ кислотъ,—при пропусканiи аммiака чрезъ раскаленную смѣсь углекислаго калiя съ углемъ, или при нагрѣванiи нашатыря съ тою же смѣсью, и также—при прокаливанiи азотистаго бора съ углекислымъ кали. Съ другой стороны, при пропусканiи аммiака чрезъ раскаленный уголь, или при прохожденiи смѣси аммiака съ окисью углерода, сквозь раскаленную губчатую платину, образуется цiанистый аммонiй. При дѣйствiи азотной кислоты на различныя органическiя тѣла тоже можетъ образоваться группа CN . Вообще, цiанистыя соединенiя получаются всегда если щелочь, уголь и азотъ—свободные, или въ соединенiяхъ—встрѣчаются при высокой температурѣ.

Ціанъ свободный $\begin{cases} CN \\ CN \end{cases}$ (оксалонитрилъ), кромѣ происхожденія изъ щавелевокислаго амміака, получается распаденіемъ ціанистаго серебра или ціанистой ртути, при нагрѣваніи. При обыкновенной температурѣ онъ представляетъ безцвѣтный газъ съ особымъ одуряющимъ запахомъ; при—25° сгущается въ жидкость; зажженный—сгораетъ въ воздухѣ характеристическимъ лиловымъ пламенемъ. Ціанъ растворимъ нѣсколько въ водѣ; растворъ этотъ скоро разлагается, образуя преимущественно щавелевокислый амміакъ; въ присутствіи альдегида изъ него происходитъ оксамидъ (ср. § 259).

Съ сѣроводородомъ (съ одной или двумя частицами) частица ціана даетъ особыя желтыя кристаллическія соединенія.—

При полученіи ціана изъ ціанистой ртути или серебра происходитъ еще полимерный съ ціаномъ *параціанъ*—бурый порошокъ, способный, при нагрѣваніи, сполна переходить въ ціанъ.

Ціановодородъ (*синильная* кислота, формонитрилъ, Ac. borussicum) получается обыкновенно двойнымъ разложеніемъ ціанистыхъ щелочныхъ металловъ, или ихъ двойныхъ солей, съ кислотами соляной или сѣрной. Ціановодородъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при + 26,5°, застывающую при—15°, способную смѣшиваться съ водою во всѣхъ пропорціяхъ. Запахъ его, въ сильно-разведенномъ состояніи, напоминаетъ горькій миндаль, въ болѣе концентрированномъ—онъ удушливъ, непріятенъ и характеристиченъ. Ціановородъ способенъ горѣть фіолетовымъ пламенемъ; какъ въ жидкомъ, такъ и газообразномъ видѣ, онъ обнаруживаетъ страшную ядовитость. Ціановодородъ очень непостояненъ: въ сухомъ видѣ скоро разлагается на амміакъ и бурое порошковатое вещество, а съ концентрированной соляной кислотой даетъ тотчасъ нашатырь и муравейную кислоту; въ водномъ растворѣ, синильная кислота превращается частію въ муравейнокислый амміакъ. Щелочи способствуютъ этому превращенію, а прибавка кислотъ его замедляетъ. Съ бромоводородомъ, іодоводородомъ, хлористымъ ацетиломъ и различными хлористыми

металлами, ціановодородъ способенъ давать кристаллическія соединенія. Соединенія эти могутъ быть разсматриваемы какъ представляющія типъ нашатыря. Вступая въ двойное разложеніе съ металлическими окислами, ціановодородъ производитъ ціанистые металлы. При дѣйствіи хлора въ низкой температурѣ, изъ него происходитъ особое тѣло $C_3N_3Cl_2H=(CN)_3Cl_2H$, которое можетъ быть разсматриваемо какъ продуктъ охлоренія утроенной частицы ціановодорода.

Соединенія ціана съ галоидами происходятъ не прямымъ взаимнодѣйствіемъ этихъ веществъ, а образуются при вліяніи галоидовъ на нѣкоторыя ціанистыя соединенія. Формулѣ CNCl отвѣчаютъ два тѣла—одно газообразное при обыкновенной температурѣ, другое—жидкое. *Газообразный хлористый ціанъ* получается дѣйствіемъ хлора на слабую синильную кислоту,—на растворъ ціанистой ртути, или ціанистаго калія ($KCy+Cl_2=CyCl+KCl$), а *жидкій хлористый ціанъ* происходитъ при дѣйствіи окиси ртути на только-что описанное тѣло $(CN)_3Cl_2H$. Первый сгущается въ жидкость около—12^0 и застываетъ при—18^0, второй кипитъ при $+15,5^0$ и застываетъ около—6^0; оба могутъ переходить, утроясь, въ *твердый хлористый ціанъ* $C_3N_3Cl_3=(CN)_3Cl_3$. Послѣдній получается также вліяніемъ хлора на сухую синильную кислоту при содѣйствіи солнечнаго свѣта. За равенство частицы газообразнаго и жидкаго хлористыхъ ціановъ ручается удѣльный вѣсъ газа этихъ веществъ (Wurtz, Salet). Странная ихъ изомерія, можетъ быть, объясняется тѣмъ, что въ одномъ изъ нихъ хлоръ соединенъ съ углемъ, а въ другомъ—съ азотомъ ціана.—Газообразный хлористый ціанъ является хлорангидридомъ ціановой кислоты $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O$, а твердый, хлорангидридомъ ціануровой кислоты $\left.\begin{matrix}(CN)_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$: съ ѣдкимъ кали, первый даетъ ціанокислый и хлористый калій, а второй—ціанурокислый и хлористый калій. Соотвѣтственно этому превращенію, и при кипяченіи съ водою, получаются изъ твердаго хлористаго ціа-

на ціануровая кислота и хлороводородъ. Вѣсъ частицы *бромистаго* и *іодистаго ціана* неизвѣстенъ. Оба они кристалличны и происходятъ дѣйствіемъ галоидовъ на ціанистые металлы; бромистый ціанъ плавится при + 4° и улетучивается при + 15°, а іодистый улетаетъ при + 45°. Съ ѣдкимъ кали вещества эти даютъ не ціанокислый, а ціанистый калій, производя въ то же время, кромѣ бромистаго или іодистаго калія, бромокислую или іоднокислую соль.

Ціанистые металлы.

272. Соединенія ціана съ различными металлами обладаютъ весьма различнымъ постоянствомъ: одни изъ нихъ (ціанистые щелочные металлы) легко разлагаются кислотами, выдѣляя ціановодородъ; другіе противустоятъ этому разложенію; въ однихъ—присутствіе опредѣленнаго металла легко можетъ быть обнаружено обыкновенными реагентами, въ другихъ—находящійся металлъ не даетъ своихъ характеристическихъ реакцій до тѣхъ поръ, пока частица не разрушена, напр. сильнымъ прокаливаніемъ и т. п. (ср. § 269). Ціанистые металлы легко соединяются между собою (преимущественно—щелочные съ тяжелыми), производя опредѣленныя двойныя соли. Различное постоянство ціанистыхъ металловъ выражается и въ этихъ двойныхъ соляхъ: однѣ изъ нихъ кислотами сполна разлагаются, выдѣляя весь ціанъ въ видѣ ціановодорода, другіе выдѣляютъ одинъ изъ ціанистыхъ металловъ, третьи, не разрушаясь, только вымѣниваютъ на водородъ свой щелочной металлъ. Тѣла послѣдняго рода могутъ входить легко въ обмѣнное разложеніе и съ различными солями, при чемъ щелочный металлъ ціанистаго соединенія замѣщается металломъ взятой соли.—Вообще, слѣдовательно, при этихъ обмѣнныхъ разложеніяхъ, одинъ изъ металловъ двойной ціанистой соли и весь ея ціанъ переносятся въ новыя частицы, т. е. группы изъ нихъ состоящія какъ бы играютъ роль особыхъ сложныхъ радикаловъ. Таковы будутъ напр. группы извѣстныя подъ именемъ *ферроціана* и *ферриціана*. Замѣчательно, что соли этихъ и подобныхъ группъ не ядовиты, между тѣмъ какъ ціанистые металлы, сполна и легко

разлагаемые кислотами, ядовиты почти на столько же, какъ и ціановодородъ.

Впрочемъ, различное содержаніе металловъ, находящихся въ двойныхъ ціанистыхъ соляхъ, едва ли можно объяснить однимъ вліяніемъ натуры этихъ металловъ: есть случаи, гдѣ въ соли находится одинъ только металлъ, и одна часть его вымѣнивается легко, другая вовсе не способна подвергаться обмѣнному разложенію (см. ниже въ этомъ § и ср. § 270).

Примѣромъ простыхъ ціанистыхъ металловъ могутъ служить ціанистый калій, ціанистая ртуть, ціанистое серебро и проч. Соединенія ціанистой ртути и ціанистаго серебра съ ціанистыми щелочными металлами— напр. $HgCy_2+KCy$, $AgCy+KCy$—тѣла легко растворимыя и кристаллизующіяся, принадлежатъ къ числу двойныхъ солей сполна разлагаемыхъ соляной кислотой, между тѣмъ какъ напр. азотная кислота, въ холодѣ, выдѣляетъ изъ нихъ $HgCy_2$ и $AgCy$ т. е. разлагаетъ только одну изъ составныхъ частей двойной соли—ціанистый калій.

Двойныхъ ціанистыхъ солей, въ которыхъ можетъ быть принимаема за радикалъ группа состоящая изъ ціана и металла, извѣстно довольно много. Въ метало-содержащемъ радикалѣ такихъ солей можетъ заключаться кобальтъ, (*) хромъ, марганецъ, платина и пр., но особенно видное мѣсто занимаютъ между ними: *ферроціанистый калій (желѣзисто-синеродистый калій, желтая кровяная соль, желтое синь-кали*, Kali borussicum flavum) (**) и *ферриціанистый калій* (*желѣзо-синеродистый калій, красная кровяная соль*). Принимая желѣзо $Fe=56$ какъ двуатомное (Fe'') въ закисномъ

(*) Никкель, однако же, не даетъ соединенія съ подобнымъ характеромъ: двойная соль ціанистаго никкеля съ ціанистымъ каліемъ выдѣляетъ, при дѣйствіи кислотъ, ціанистый никкель. На этомъ основанъ способъ отдѣленія никкеля отъ кобальта ціанистымъ каліемъ.

(**) Желтое синь-кали составляетъ обыкновенный матеріалъ для приготовленія всѣхъ ціанистыхъ соединеній.—Въ кристаллизованномъ состояніи оно содержитъ $3H_2O$ кристаллизаціонной воды.

состоянiи, и как трехатомное (Fe''') въ окисномъ—, составъ этихъ солей выразится слѣдующими формулами:

желтая соль.
$$(CN)_6Fe''K_4 = Fe''Cy_2 + 4KCy$$

красная соль.
$$(CN)_6Fe'''K_3 = Fe'''Cy_3 + 3KCy$$

Онѣ могутъ быть разсматриваемы какъ соединенiя полимерной съ цiаномъ группы $(C_6N_6)^{VI}$, частiю, съ желѣзомъ окиснымъ или закиснымъ, частiю—съ калiемъ. Окисляющiя влiянiя легко переводятъ желтую соль въ красную, возстановляющiе реагенты—особенно въ щелочныхъ растворахъ—условливаютъ обратное превращенiе; кислоты замѣщаютъ въ этихъ соляхъ калiй водородомъ, производя кристаллическiя, такъ-называемыя *ферроцiановодородную* и *феррицiановодородную* кислоты. Съ солями различныхъ металловъ, кровяныя соли вступаютъ въ двойное разложенiе, обмѣнивая свой калiй на эквивалентное количество другаго металла. Такой обмѣнъ можетъ происходить и съ солями желѣза: желтое синь-кали съ солями окиснаго желѣза, а красное синь-кали съ солями закиснаго желѣза—даютъ темносинiе осадки. Первый изъ нихъ—*берлинская лазурь*—представляетъ *ферроцiанистое окисное* желѣзо, а второй—*турнбуллева лазурь*—*феррицiанистое закисное желѣзо:*

берлинская лазурь.
$$3(Cy_6Fe''K_4) + 4Fe'''Cl_3 = (Cy_{18}Fe_3'')Fe'''_4 + 12KCl$$

турнбуллева лазурь.
$$2(Cy_6Fe'''K_3) + 3Fe''Cl_2 = (Cy_{12}Fe'''_2)Fe''_3 + 6KCl$$

При дѣйствiи ѣдкаго кали, обѣ лазури выдѣляютъ то желѣзо, которое вошло въ нихъ на мѣсто калiя, и снова превращаются въ соотвѣтствующiя кровяныя соли (ср. предыд. §). Извѣстно также не мало веществъ, представляющихъ соединенiе ферро—или феррицiана съ нѣсколькими металлами разомъ. Нѣкоторые изъ этихъ

соединеній указываютъ въ особенности на то, что частица кровяныхъ солей имѣетъ по меньшей мѣрѣ ту величину, какая выражена приведенными формулами. Изъ числа этихъ смѣшанныхъ случаевъ достаточно указать на слѣдующіе:

натронно-калійная ферроціанистая соль.

$$(Cy_6Fe'')^{IV} K_3Na + 3H_2O$$

желѣзисто-калійная ферроціанистая соль.

$$(Cy_6Fe'')^{IV} Fe''K_2$$

желѣзисто-желѣзная ферроціанистая соль (Пелузова зелень).

$$(Cy_6Fe''')'''_6Fe'''_4Fe''_3$$

Обработка желтой кровяной соли азотной кислотой (Playfair), или—красной кровяной соли азотноватымъ ангидридомъ (Bunge) даютъ начало особому роду солей *нитрозоферроціанистыхъ* или *нитропруссидныхъ*, отличающихся характеристичною способностью производить яркое, фіолетовое, скоропреходящее окрашеніе съ растворимыми сѣрнистыми металлами. Наиболѣе извѣстная изъ этихъ солей—натронная—имѣетъ составъ $Cy_5Fe'''(NO)Na_2 + 2H_2O$ и представляетъ красные легко растворимые кристаллы.

273. Простѣйшему кислородному соединенію ціана —*ціановой кислотѣ* $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O$—отвѣчаетъ нѣсколько полимеровъ: *диціановая* кислота $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, *триціановая* или *ціануровая* кислота $\left.\begin{matrix}C_3N_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ и *ціамелидъ* съ неизвѣстной (но вѣроятно высокой) частицей. Первое изъ этихъ тѣлъ весьма непостоянно и легко переходитъ въ одно изъ двухъ послѣднихъ. На оборотъ, всѣ полимеры, при нагрѣваніи, даютъ ціановую кислоту, и на этомъ основывается способъ ея полученія. Кромѣ того, ціамелидъ можетъ быть превращенъ въ ціануровую кислоту, если его нагрѣвать съ крѣпкой сѣрной кислотой. Ціановая кислота жидка, летуча и обладаетъ осо-

бымъ острымъ запахомъ, похожимъ на уксусный. Собранная въ сильно-охлажденномъ пріемникѣ, она, какъ только температура нѣсколько повысится, начинаетъ мутиться, выдѣлять теплоту, кипѣть и переходитъ въ ціамелидъ—бѣлую, аморфную, нерастворимую массу, похожую на фарфоръ. Съ водою, ціановая кислота даетъ углекислоту и амміакъ (ср. § 268). — Диціановая кислота (ср. § 269), представляющая безцвѣтные кристаллы, получается дѣйствіемъ азотистой кислоты на ціанокарбамидъ $\left.\begin{matrix} CN \\ CO \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$, происходящій въ реакціи іодистаго ціана на мочевину (Poensgen). Ціануровая кислота, кромѣ образованія изъ твердаго хлористаго ціана (ср. § 270) и ціамелида, можетъ получаться превращеніемъ ціановой кислоты въ моментъ ея выдѣленія изъ солей; она находится также между продуктами, происходящими при нагрѣваніи мочевой кислоты, мочевины и ея хлороводородной соли. Дѣйствіемъ хлора на расплавленную мочевину тоже происходитъ ціануровая кислота.

Соли ціановой кислоты легко образуются окисленіемъ ціанистыхъ металловъ; ціанистый калій служитъ (при высокой температурѣ) сильно-возстановляющимъ реагентомъ, вслѣдствіе стремленія своего переходить въ ціанокислую соль. При дѣйствіи кислотъ, изъ ціанокислыхъ солей могутъ иногда выдѣляться слѣды ціановой кислоты, обнаруживающіеся запахомъ, въ то же время получается или ціануровая кислота, или ціамелидъ, или (съ участіемъ воды) углекислота и амміакъ.— Содержась въ однихъ случаяхъ какъ особое ціанистое соединеніе, въ другихъ—какъ карбимидъ, ціановая кислота, по видимому, легко можетъ измѣнять свое строеніе (ср. § 268), и замѣчательно, что существуютъ дѣйствительно эфило-замѣщенныя производныя, изомерныя между собою и отвѣчающія, быть можетъ, обоимъ этимъ случаямъ. Такъ называемый ціанокислый эфилъ, жидкій и летучій, получаемый перегонкой смѣси ціанокислаго и эфилосѣрнокислаго калія, обладаетъ способ-

ностью образовать жидкія соединенія съ HCl, HBr (Gal), и со щелочами даетъ углекислоту и аминъ (см. § 253), а изомерное съ нимъ нелетучее тѣло *ціанэтолинъ*, приготовляемое дѣйствіемъ хлористаго ціана на эфилалкоголятъ натрія, производитъ съ ѣдкимъ кали алкоголь и ціанокислый калій, переходящій тутъ же въ ціанокислую соль, а съ хлороводородомъ—хлористый эфилъ и ціануровую кислоту (Gal). Если эти наблюденія вѣрны, то есть вѣроятность, что тѣло, извѣстное подъ именемъ ціанокислаго эфила (*) имѣетъ строеніе $\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ т. е. представляетъ эфил-карбимидъ, а ціанэтолинъ, заключая, напротивъ, эфилъ связанный съ ціанистой группой не азотомъ, а кислородомъ—будетъ настоящимъ сложнымъ эфиромъ ціановой кислоты.

Соотвѣтственно существованію эфировъ, происходящихъ отъ ціановой кислоты и представляющихъ замѣщенные карбимиды, могутъ, при помощи ея, получаться и тѣла болѣе сложныя, но тоже представляющія аминныя производныя углекислоты. Таковы соединенія, извѣстныя подъ названіемъ *аллофановыхъ* эфировъ и солей и *тригеновой* кислоты. Аллофановые эфиры происходятъ при дѣйствіи паровъ ціановой кислоты на алкоголи, а тригеновая кислота—при дѣйствіи ихъ на альдегидъ. Всѣ тѣла эти находятся, по видимому, въ близкомъ отношеніи къ біурету (см. § 259): тригеновая кислота представляетъ біуретъ, гдѣ H_2 замѣщенъ альдегидной группой C_2H_4, а аллофановыя соединенія—біуретъ, заключающій замѣщенный водяной остатокъ, вмѣсто одного изъ остатковъ амміакальныхъ:

біуретъ.	аллофановые эфиры.	тригеновая кислота.
$\left.\begin{matrix}H_2\\CO\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H_2\\CO\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H_2\\CO\end{matrix}\right\}N$
$\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}HN$	$\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}HN$	$\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}HN$
$\left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}CO\\R'\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_4)''\end{matrix}\right\}N$

При помощи радикаловъ многоатомныхъ могутъ про-

(*) Другія вещества, считаемыя эфирами ціановой кислоты (ціанокислые—мэфилъ, фенилъ, нафтилъ), по свойствамъ, аналогичны съ этимъ эфильнымъ соединеніемъ.

исходитъ аллофановыя соединенія болѣе сложныя; напр: при дѣйствіи ціановой кислоты на эфилгликолъ, образуется эфиръ, соотвѣтствующій вышеприведенной формулѣ, но гдѣ $R' = \left[\begin{matrix} C_2H_4 \\ H \end{matrix} \right\} O \right]$ (Baeyer), а въ реакціи ціанокислаго калія на однохлороуксуснокислый эфилъ получается аллофановое соединеніе гдѣ $R' = \left[\begin{matrix} C_2H_2O \\ C_2H_5 \end{matrix} , O \right]'$ (Зайцевъ 2-й).

Ціановой кислотѣ отвѣчаетъ тіо-производное, извѣстное подъ именемъ *сѣроціановодородной* или *родановодородной* кислоты $\left. \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix} \right\} S$. — Металлическія производныя этаго тѣла—аналоги ціанокислыхъ солей—получаются прямымъ присоединеніемъ сѣры къ ціанистому металлу, или взаимнодѣйствіемъ ціанистыхъ и сѣрнистыхъ соединеній. Такимъ образомъ, ціанистый калій (или желтое синь-кали, дающее, при накаливаніи, ціанистый калій), при плавленіи съ сѣрою, производитъ *сѣроціанистый* или *роданистый* калій $\left. \begin{matrix} CN \\ K \end{matrix} \right\} S$ — легко растворимое тѣло, кристаллизующееся въ безцвѣтныхъ призмахъ. Роданистый аммоній $\left. \begin{matrix} CN \\ H_4N \end{matrix} \right\} S$ (ср. § 266) получается при дѣйствіи синильной кислоты на сѣрнистый аммоній, и происходитъ также въ реакціи амміака на тритіо-углекислый эфиръ, при чемъ образуется вмѣстѣ меркаптанъ $\left. \begin{matrix} CS \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} \right\} S_2 + 2H_3N = 2\left(\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} \right\} S \right) + \left. \begin{matrix} CN \\ H_4N \end{matrix} \right\} S$ (Husemann).

Отъ сѣроціанистаго калія, двойными разложеніями, можно переходить къ другимъ роданистымъ металламъ, изъ которыхъ соединеніе окиснаго желѣза отличается темно-кровяно-краснымъ, почти чернымъ, цвѣтомъ. Кислоты выдѣляютъ изъ роданистыхъ металловъ кислоту $\left. \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix} \right\} S$, представляющую безцвѣтную жидкость, съ запахомъ похожимъ на уксусный. Въ сухомъ видѣ, родановодородная кислота легко разлагается на такъ-назы-

ваемую *ксантано-водородную* кислоту $CNHS_3$=(вѣроятно) $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}(S_3)''$ и на ціановодородъ, а съ водою, особенно при нагрѣваніи, даетъ, кромѣ того, углекислоту, углесѣру, сѣроводородъ и амміакъ:

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S + 2H_2O = CO_2 + H_2S + H_3N$$

и

$$2\left(\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right|S\right) + 2H_2O = CO_2 + CS_2 + 2H_3N\,.$$

Съ сѣроводородомъ происходитъ разложеніе совершенно соотвѣтствующее распаденію ціановой кислоты съ водою:

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S + H_2S = CS_2 + H_3N$$

Превращеніе сѣроціанистыхъ металловъ—въ особенности при нагрѣваніи—даетъ начало новымъ сложнымъ тѣламъ (*меламу*, *меллону* и проч.), принадлежащимъ, по видимому, къ числу амміакальныхъ производныхъ ціана (см. слѣд. §). Перегонкой сѣроціанистаго калія съ эфилосѣрнокислыми солями, или посредствомъ другихъ двойныхъ разложеній, получаются жидкіе сильно-пахнущіе сѣроціановые эфиры. Изъ нихъ, сѣроціановый аллилъ встрѣчается въ природѣ, въ различныхъ растеніяхъ (преимущественно—въ семействѣ крестоцвѣтныхъ), и составляетъ главную часть летучаго масла горчицы, образующагося распаденіемъ особаго, сложнаго, глюкозиднаго производнаго (*миронокислаго* калія), находящагося въ ея сѣмянахъ. Дѣйствіе амміака на сѣроціанистый аллилъ ведетъ къ образованію особыхъ замѣщенныхъ мочевинъ: прямымъ соединеніемъ обоихъ тѣлъ происходитъ *тіосиннаминъ* или *аллилотіомочевина* $\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S + H_3N = \left.\begin{matrix}CS\\C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, а изъ этаго тѣла, при дѣйст-

віи гидратной окиси свинца, происходитъ, вслѣдствіе выдѣленія H_2S, *синнаминъ* или *аллилоціанамидъ* $\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}N$. Съ другой стороны, вліяніемъ гидратной окиси свинца на сѣроціанистый аллилъ, образуется *синаполинъ*, получаемый также дѣйствіемъ воды на ціанокислый аллилъ $\left(2\left(\begin{matrix}CN\\C_3H\end{matrix}\right\}O\right.$ $\left.+H_2O=(C_3H_5)_2\left.\begin{matrix}CO\\ \\H_2\end{matrix}\right\}N_2+CO_2\right)$ и представляющій ни что иное какъ *двуаллило-мочевину*.

Ангидрида ціановой кислоты неизвѣстно, но для сѣроціановой кислоты существуетъ соотвѣтствующій тіоангидридъ $\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}S$—*сѣрнистый ціанъ*, происходящій при дѣйствіи іодистаго ціана на роданистое серебро, и представляющій безцвѣтное кристаллическое летучее тѣло.

Амміакальныя производныя ціана.

274. Подобно другимъ углеродистымъ радикаламъ, ціанъ можетъ соединяться съ амміакальными остатками, или—что все равно—замѣщать водородъ въ амміакѣ. Его полимеры, въ свой чередъ, даютъ амидныя производныя, которыя въ особенности многочисленны для радикала ціануроваго $(C_3N_3)'''$. Вслѣдствіе многоатомности этаго радикала, является здѣсь возможность образованія гидратамидныхъ веществъ. Если же онъ входитъ въ частицу болѣе одного раза, то возможнымъ становится еще образованіе тѣлъ, заключающихъ остатки болѣе чѣмъ трехъ частицъ амміака. Все это условливаетъ значительное разнообразіе амміакальныхъ производныхъ, содержащихъ радикалъ $(C_3N_3)'''$.—

Изъ простѣйшихъ амміакальныхъ производныхъ ціана, извѣстенъ лучше *ціанамидъ* $\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C^{IV}\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$, получаемый двойнымъ разложеніемъ сухаго амміака съ газообразнымъ хлористымъ ціаномъ. Ціанамидъ кристалличенъ, плавится при $+40^0$ и расплывается во влажномъ воздухѣ. При прибавленіи къ его водному раствору мала-

го количества азотной кислоты, онъ, принимая воду, даетъ мочевину:

$$CN_2H_2 + H_2O = COH_4N_2.$$

При слабомъ нагрѣваніи раствора ціанамида съ прибавкой амміака, онъ переходитъ (Haag) *въ диціандіамидъ* (*парамъ*) $\left.\begin{matrix} C_2N_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$. То же тѣло образуется дѣйствіемъ углекислоты на натрій-амидъ NaH_2N (Beilstein и Geuther). Диціандіамидъ бѣлъ, кристалличенъ, плавится около 205° и разлагается при нагрѣваніи; съ водою, при содѣйствіи кислотъ, претерпѣваетъ превращеніе въ слабо щелочное тѣло *диціандіамидинъ* $C_2H_6N_4O$. Превращеніе это аналогично переходу ціанамида въ мочевину.

При выпариваніи въ водномъ растворѣ, или при нагрѣваніи до 150°, ціанамидъ превращается въ утроенный полимеръ—*меламинъ* (*триціантріамидъ* или *ціанурамидъ*) $\left.\begin{matrix} C_3N_3 \\ (H_2)_3 \end{matrix}\right\} N_3$ легко кристаллизующійся, одаренный щелочными свойствами и способный давать съ кислотами кристаллическія соединенія.

Къ производнымъ, гдѣ число паевъ амміакальнаго азота превышаетъ атомность радикала C_3N_3, принадлежатъ: *меламъ* $C_6H_9N_{11} = \left.\begin{matrix} (C_3N_3)_2 \\ H_9 \end{matrix}\right\} N_5$ и такъ-называемый *гидромеллонъ* или *меллоноводородная* кислота $C_9H_3N_{13} = \left.\begin{matrix} (C_3N_3)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_4$. Меламъ происходитъ нагрѣваніемъ смѣси роданистаго калія съ нашатыремъ, и представляетъ бѣлое порошковатое тѣло. Гидромеллонъ въ отдѣльномъ видѣ извѣстенъ мало, но изслѣдованы его металлическія производныя, такъ называемыя меллонистые металлы. Наиболѣе изучены изъ этихъ послѣднихъ три калійныя сединенія—$C_9H_2KN_{13}$, $C_9HK_2N_{13}$ и $C_9K_3N_{13}$—представляющія трудно растворимыя, бѣлыя, кристаллическія вещества. Соединенія эти получаются превращеніемъ различныхъ амміакальныхъ производныхъ ціана и

образуются также, различными вліяніями, изъ роданистыхъ металловъ, вслѣдствіе потери углесѣры и сѣрнистаго металла:

$$13\left(\begin{matrix}CN\\M\end{matrix}\right\}S\Big)-4CS_2-5M_2S=C_9M_3N_{13}$$

Отношеніе между упомянутыми амміакальными производными радикала C_3N_3 и возможность перехода одного изъ нихъ въ другое—видны изъ слѣдующихъ уравненій:

$$\underset{\text{меламинъ.}}{2(C_3H_6N_6)}-H_3N=\underset{\text{меламъ.}}{C_6H_9N_{11}}$$

$$3(C_6H_9N_{11})-7H_3N=\underset{\text{гидромеллонъ.}}{2(C_9H_3N_{13})}$$

Главнѣйшими ціанистыми гидратно-амміакальными производными съ радикаломъ C_3N_3 будутъ: *аммелинъ* $C_3H_5ON_5=\left.\begin{matrix}H\\C_3N_3\\H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\N_2\end{matrix}$, такъ-называемая *мелануреновая* кислота $C_3H_4N_4O_2=\left.\begin{matrix}H_2\\C_3N_3\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\N\end{matrix}$ *аммелидъ* $C_6H_9O_3N_9=\left.\begin{matrix}H_3\\(C_3N_3)_2\\H_6\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\N_3\end{matrix}$ и *ціамелуровая* кислота $C_6H_3O_3N_7=\left.\begin{matrix}H_3\\(C_3N_3)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\N'''\end{matrix}$.

Мелануреновая кислота—бѣлое порошковатое тѣло, нерастворимое въ водѣ—образуется вмѣстѣ съ ціануровой кислотой при продолжительномъ нагрѣваніи мочевины, а остальныя три соединенія—тоже бѣлыя твердыя вещества—происходятъ особыми превращеніями, то подъ вліяніемъ кислотъ, то подъ вліяніемъ щелочей, изъ мелама, меламина или меллонистыхъ соединеній. Аммелинъ и аммелидъ имѣютъ слабо-щелочныя свойства, а ціамелуровая кислота способна давать металлическія производныя.

Замѣщенныя амміакальныя про-

275. Ціанамиду отвѣчаютъ нѣкоторыя вещества, содержащія, вмѣсто простаго амміакальнаго остатка (H_2N), остатокъ замѣщенный $(R'HN)'$ или $(R_2N)'$. Таковы будутъ, напр., кромѣ упомянутаго выше синнамина, *ціананилидъ*

$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CN\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C^{IV}\\ C_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ N\end{matrix}$ и *ціанэфиланилидъ* $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ C_2H_5\\ CN\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C^{IV}\\ C_6H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ N\end{matrix}$

получаемыя дѣйствіемъ хлористаго ціана, въ холодѣ, на растворъ анилина или эфиланилина въ эфирѣ. Вторыя изъ приведенныхъ формулъ, указывающія химическое строеніе этихъ тѣлъ, обнаруживаютъ ихъ родство съ аминами. Это —амины, въ составѣ которыхъ находится четырехатомный пай угля, условливающій усложненіе частицы—содержаніе въ ней двухъ паевъ азота. Въ самомъ дѣлѣ, ціан-эфиланилинъ обладаетъ способностью производить съ кислотами соли, но такъ какъ пай угля остается здѣсь соединеннымъ съ 3-мя единицами азотнаго сродства, то частица, содержа группу (CN), является и настоящимъ ціанистымъ соединеніемъ. Присоединяя элементы воды, подобно ціанамиду, ціананилидъ можетъ давать фенило-мочевину.

Съ другой стороны, ціанъ, вводя въ амміакальныя производныя пай C^{IV}, можетъ, вліяніемъ этаго пая, условливать и бо́льшее усложненіе аминной частицы— бо́льшее накопленіе въ ней паевъ азота. Въ этомъ случаѣ, разумѣется, пай угля не можетъ присутствовать въ видѣ группы CN, обладающей одной только единицей свободнаго углероднаго сродства и, потому, неспособной связывать въ одну частицу, дѣйствіемъ этаго сродства, двѣ или три группы.—Если же допустить, что при замѣщеніи водорода въ аминахъ ціаномъ, азотъ этаго послѣдняго вступаетъ во взаимнодѣйствіе съ амміакальнымъ водородомъ амина, между тѣмъ какъ углеродный пай дѣйствуетъ на сродство паевъ азота, находившагося въ аминѣ, то усложненія становятся понятными. и могутъ быть выражены, напр., слѣдующими схемами:

$$2\left(\left.\begin{matrix}R'\\ H_2\end{matrix}\right\}N\right) + CN-H = [C^{IV}(HN)]''\left.\begin{matrix}R'\\ H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}R'\\ H\end{matrix}\right\}N$$

$$3\left(\left.\begin{matrix}R'\\ H_2\end{matrix}\right\}N\right) + CN-H = [C^{IV}(H_2N)]'''\left[\left.\begin{matrix}R\\ H\end{matrix}\right\}N\right]'_3$$

Первому изъ приведенныхъ уравнененій отвѣчаетъ образованіе тріаминовъ—щелочей *меланилина* и *менафталидина*—дѣйствіемъ хлористаго ціана на анилинъ или нафталидинъ при нагрѣваніи.

Усложняющая роль углероднаго пая становится еще яснѣе, если принять во вниманіе, что прямымъ замѣщеніемъ 4-хъ паевъ амміакальнаго водорода паемъ угля, при дѣйствіи четырехлористаго углерода на анилинъ, можетъ быть полученъ (A. W. Hofmann) аналогъ меланилина *карботрифенилтріаминъ*. Отношенія обоихъ аминовъ, вѣроятно, могутъ быть выражены слѣдующимъ образомъ:

меланилинъ.

$$\left.\begin{array}{r} C_6H_5 \\ H \\ {[C(HN)]''} \end{array}\right\} N \qquad \left.\begin{array}{r} H \\ C_6H_5 \end{array}\right\} N$$

карботрифенилтріаминъ.

$$\left.\begin{array}{r} C_6H_5 \\ H \\ {[C[(C_6H_5)N]]''} \end{array}\right\} N \qquad \left.\begin{array}{r} C_6H_5 \\ H \end{array}\right\} N$$

Съ другой стороны, понятно, что аналогомъ этихъ же веществъ и простѣйшимъ ихъ представителемъ является гуанидинъ съ своими замѣщенными производными (ср. § 255).—Подобные же случаи усложненія могутъ быть вызваны и въ различныхъ другихъ реакціяхъ, гдѣ участвуютъ ціанистыя соединенія. Такъ, при дѣйствіи ціанокислаго эфила на алкоголятъ натрія, происходитъ, между прочимъ, *карботріэфилтріаминъ* (A. W. Hofmann), а при дѣйствіи ціана (свободнаго) на анилинъ получается *ціананилинъ* и т. п. Послѣдняя реакція, хотя и представляетъ по наружности прямое соединеніе двухъ частицъ анилина съ частицей ціана, но ціананилинъ обладаетъ вѣроятно строеніемъ—

$$C_{14}H_{14}N_4 = \left.\begin{array}{r} C_6H_5 \\ H \\ {[C_2^{VI}(HN)''_2]''} \end{array}\right\} N \qquad \left.\begin{array}{r} H \\ C_6H_5 \end{array}\right\} N$$

Этому строенію отвѣчаетъ и возможность полученія изъ него аммiакальныхъ производныхъ, заключающихъ радикалъ щавелевой кислоты.

Къ той же категоріи принадлежитъ, безъ сомнѣнія, образованіе гликоціамина, соединеніемъ ціанамида съ гликоколломъ (ср. § 260). Наконецъ, съ изложенной точки зрѣнія, понятно и родство всѣхъ этихъ тѣлъ съ мочевыми производными и веществами къ нимъ примыкающими,—понятна и возможность происхожденія изъ нихъ, съ одной стороны, ціанистыхъ соединеній, съ другой—,при содѣйствіи элементовъ воды,—мочевины или ея производныхъ. (*)

Къ веществамъ, примыкающимъ къ аммiакальнымъ производнымъ ціана, можетъ быть отнесенъ *трехціанистый* фосфоръ, являющійся представителемъ неизвѣстнаго триціанамида или трехціанистаго азота:

триціанамидъ.	ціанистый фосфоръ.
$(CN)_3N$	$(CN)_3P$

Трехціанистый фосфоръ получается нагрѣваніемъ ціанистаго серебра съ трехлористымъ фосфоромъ (Hübner и Wehrhane). Онъ представляетъ бѣлое, кристаллическое, летучее вещество и, подобно нѣкоторымъ другимъ простѣйшимъ соединеніямъ ціана, напоминаетъ аналогію этаго радикала съ галоидами: ціанистый фосфоръ съ водою быстро разлагается, подобно трехлористому фосфору, и производитъ ціановодородъ и фосфористую кислоту.

(*) Сюда же относятся, безъ сомнѣнія, слѣдующія реакціи:

гуанидинъ.

$$\left.\begin{matrix}C\\H_5\end{matrix}\right\}N_3+H_2O=\left.\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right\}N+H_3N$$

карботріэфилтріаминъ (трехэфилированный гуанидинъ). двуэфиломочевина. эфиламинъ.

$$\left.\begin{matrix}C\\(C_2H_5)_3H_2\end{matrix}\right\}N_3+H_2O = \left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N \quad \text{и проч.}$$

Группа 7-я. АЗОСОЕДИНЕНІЯ.

Общія отношенія азопроизводныхъ.

276. Азопроизводныя, какъ и діазопроизводныя, составляющія послѣдующую группу, найдены только для веществъ ароматическихъ и для тѣлъ еще болѣе непредѣльныхъ. Быть можетъ, онѣ только для нихъ и существуютъ. Уже было указано, что главный способъ образованія азопроизводныхъ основывается на возстановленіи нитропроизводныхъ амальгамой натрія (см. § 126),—что образованіе это всегда соединяется съ удвоеніемъ частицы, и что, для каждаго нитропроизводнаго, существуютъ три азопродукта, происходящіе послѣдовательнымъ возстановленіемъ. Двѣ частицы нитропроизводнаго, выдѣляя 2O, даютъ сначала *азоксипроизводное*, дальнѣйшимъ выдѣленіемъ 2O происходитъ *азопроизводное* и, наконецъ, присоединеніемъ къ послѣднему 2H, получается *гидразопроизводное*.

Азопроизводное, если взять половину его частицы и сравнить съ тѣмъ первоначальнымъ тѣломъ, которое подверглось нитрованію, является какъ бы продуктомъ замѣщенія *одного* пая водорода въ частицѣ этаго тѣла *однимъ* паемъ азота; напр.

бензолъ.	азобензолъ (полчастицы.)
C_6H_6	C_6H_5N

Подъ именемъ гидразопроизводныхъ могутъ, повидимому, быть подразумѣваемы два рода веществъ изомерныхъ между собою, но существенно отличныхъ другъ отъ друга. При болѣе слабомъ возстановленіи происходятъ гидразопроизводныя (изъ азобензола—*гидразобензолъ*, A. W. Hofmann), легко отдающія, съ переходомъ опять въ азопроизводное, принятой ими водородъ, и способныя, при нагрѣваніи, распадаться на азопроизводное и амидопроизводное; напр:

$$\underset{\text{гидразобензолъ.}}{2C_{12}H_{12}N_2} = \underset{\text{азобензолъ.}}{C_{12}H_{10}N_2} + \underset{\text{анилинъ.}}{2C_6H_7N}.$$

Въ тѣлахъ этаго рода, азотъ и присоединившійся во-

дородъ не условливаютъ рѣзкихъ, опредѣленныхъ химическихъ свойствъ, и такія именно тѣла, какъ кажется, должны быть признаны настоящими гидразопроизводными, способными получаться изъ всѣхъ азосоединеній. При возстановленіи болѣе энергичномъ, а также превращеніемъ гидразопроизводнаго перваго рода (изъ гидразобензола—дѣйствіемъ кислотъ), можетъ происходить иногда соединеніе того же эмпирическаго состава, но, по свойствамъ, очевидно принадлежащее къ числу производныхъ амміакальныхъ. Таковъ будетъ, по крайней мѣрѣ, *бензидинъ* (*дифэнилдіаминъ*, *ксенилендіаминъ*)—изомеръ гидразобензола, представляющій, какъ показало эфилированіе, первичный діаминъ радикала $(C_{12}H_8)''$
дифенилъ.
$=C_{12}H_{10}-H_2$.

Химическое строеніе азоксипроизводныхъ, азопроизводныхъ и *настоящихъ* гидразопроизводныхъ остается еще неразъясненнымъ, и, за недостаткомъ фактовъ, едва-ли можно предложить относительно этаго вопроса какую либо ипотезу, имѣющую достаточныя основанія. Въ виду соображеній, заставляющихъ принять въ діазопроизводныхъ непосредственное соединеніе другъ съ другомъ двухъ паевъ азота, и принимая въ соображеніе рѣзкое различіе въ свойствахъ, существующее между діазо—и азосоединеніями, трудно рѣшиться приписывать непосредственному взаимнодѣйствію азотныхъ паевъ удвоеніе частицы азовеществъ, а между тѣмъ, способность настоящихъ гидразопроизводныхъ — распадаясь, производить изъ одной своей частицы двѣ частицы тѣла съ амміакальнымъ остаткомъ въ составѣ—противорѣчитъ до нѣкоторой степени предположенію, что азосоединенія обладаютъ цѣльной частицей.—Напротивъ, изомерный съ гидразобензоломъ бензидинъ имѣетъ, безъ сомнѣнія, цѣльную частицу: онъ можетъ получаться изъ двунитрованнаго дифенила (см. § 118) возстановленіемъ (Fittig).

Независимо отъ присутствія тѣхъ паевъ азота, которые характеризуютъ азосоединенія и придаютъ имъ опредѣленныя химическія черты, азовещества могутъ заключать и другія различныя группы, условливающія дру-

гую сторону ихъ химическаго характера. На эту другую сторону характера, азотные паи, по видимому, вліяютъ мало. Такъ, азосоединенія, берущія свое начало отъ бензола, вообще не имѣютъ, какъ и самъ бензолъ и нитробензолъ, рѣзкаго химическаго характера; *азоксибензойная* кислота (Griess), *азобензойная* и *гидразобензойная* кислоты (Strecker) обладаютъ, подобно бензойной и нитробензойной кислотамъ, опредѣленно-кислыми свойствами (и, вслѣдствіе удвоенія частицы—двуосновностью); *гидразоанилинъ* (Haarhaus) щелоченъ, подобно самому анилину; также щелочны азопродукты, представляющіе азобензолъ, въ которомъ одинъ или два пая водорода замѣщены водяными остатками.

Способы образованія и превращенія азопроизводныхъ.

278. Вліяніемъ амальгамы натрія на нитропродукты получено большинство азовеществъ; таковы, кромѣ производныхъ бензола и бензойной кислоты: *азоанисовая* кислота (Алексѣевъ), *азотолуидъ* и *азокситолуидъ* (Яворскій, Вериго), *азоцимидъ, азоксилидъ* (Вериго), *азоксинафталидъ* (Яворскій), *гидразоанилинъ* и проч. Но нѣкоторыя азотѣла происходятъ и другими путями: *азоксибензолъ* (*азоксибензидъ*) можетъ быть приготовленъ дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали на нитробензолъ (Зининъ); тѣмъ же путемъ получена *азоксибензойная кислота* изъ нитробензойной (Griess). Самый азобензолъ былъ приготовленъ впервые перегонкой нитробензола съ алкогольнымъ щелокомъ кали (Mitscherlich). Далѣе, изъ нитробензила $C_{14}H_9(NO_2)O_2$, получаемаго вліяніемъ азотной кислоты на дезоксибензоинъ (см. § 220) происходитъ (Зининъ), при дѣйствіи того же щелока, азобензойная кислота, тожественная или изомерная съ получаемой изъ кислоты нитробензойной. Во всѣхъ этихъ реакціяхъ, возстановленіе совершается, по видимому, на счетъ алкоголя, который переходитъ въ альдегидъ. Оно можетъ имѣть мѣсто и при другихъ обстоятельствахъ: при перегонкѣ нитробензола съ желѣзомъ и уксусной кислотой тоже образуется азобензолъ (Noad); при пропусканіи сѣроводорода въ алкогольный, насыщенный аммiакомъ растворъ азобензола, получается настоящій *гидразобензолъ* (A. W. Hofmann), а если об-

работка тѣми же реагентами совершается при нагрѣваніи, то изъ азобензола или азоксибензола происходитъ изомерный съ гидразобензоломъ *бензидинъ*. Далѣе, азобензойная кислота можетъ получаться дѣйствіемъ цинка на амміакальный растворъ нитробензойной кислоты (Siebert).—Наконецъ, щелочныя азопроизводныя, представляющія азобензолъ и азонафталидъ, къ которыхъ пай водорода замѣщенъ амміакальнымъ остаткомъ—тѣла, получившія названіе *амидодифенилимида* (Griess и Martius), *амидодинафтилимида* (Martius)—образуются окисляющимъ вліяніемъ, но уже, разумѣется, не изъ нитропроизводныхъ, а изъ анилина и нафтиламина. Онѣ происходятъ дѣйствіемъ азотистой кислоты, при нагрѣваніи, на алкогольный растворъ солей упомянутыхъ щелочей, или нагрѣваніемъ ихъ водныхъ растворовъ съ оловяннокислымъ натріемъ. Вмѣстѣ съ азовеществами получаются, въ этихъ реакціяхъ, соотвѣтствующіе алкоголи—фенолъ и алкоголь нафтильный.

279. Азопроизводныя вообще представляютъ кристаллическія, довольно трудно растворимыя тѣла. Азотѣла и и азокситѣла бываютъ обыкновенно окрашены въ болѣе или менѣе желтый—,а нѣкоторыя—и въ красный цвѣтъ. Къ послѣднимъ принадлежитъ азобензолъ и его гомологи; гидразосоединенія, напротивъ, часто бываютъ безцвѣтны. Азобензолъ съ своими гомологами, амидодифенилимидъ, гидразоанилинъ и проч.—летучи безъ разложенія; напротивъ, азоксибензолъ и его аналоги—и также, вообще, азопроизводныя кислотъ—неспособны перегоняться. Легкая потеря водорода при окисленіи свойственна, по видимому, вообще настоящимъ гидразопроизводнымъ; ее испытываетъ нетолько гидразобензолъ, но и гидразобензойная кислота и проч. Для тѣхъ же гидразопроизводныхъ характеристично распаденіе на амидированное тѣло и азовещество: упомянутая выше гидразобензойная кислота, уже при кипяченіи съ крѣпкой соляной кислотой, производитъ амидобензойную кислоту (бензаланинъ) и азобензойную кислоту. Распаденіе другаго рода, тоже какъ будто указывающее на нецѣльность

частицы, имѣетъ мѣсто для амидодифенилимида (амидоазобензола), при дѣйствіи олова съ соляной кислотой; реакція эта даетъ начало анилину и одному изъ изомерныхъ фенилендіаминовъ (см. § 266)—*парафенилендіамину:*

$$C_{12}H_{11}N_3+4H=C_6H_7N+C_6H_8N_2$$

Два пая азота въ азопроизводныхъ, быть можетъ, находятся въ различныхъ состояніяхъ; по крайней мѣрѣ, азобензойная кислота, при прокаливаніи со щелочами, выдѣляетъ въ видѣ амміака только половину своего азота (Strecker) —

Оставаясь по прежнему удвоенными частицами и сохраняя свой азотъ, азосоединенія могутъ подвергаться опредѣленнымъ измѣненіямъ. Такъ напр., нитрованіемъ, изъ азоксибензида получены два изомерныхъ одно-нитрованныхъ продукта—*нитразоксибензидъ* и *изонитразоксибензидъ*, изъ которыхъ второй растворимъ въ алкоголѣ гораздо легче перваго (Зининъ). Изъ азобензола также получаются *нитразобензолъ* и *двунитразобензолъ*. Всѣ эти нитропродукты, при возстановленіи, могутъ давать щелочи; изъ нитразобензола вѣроятно происходитъ *амидодифенилимидъ* а изъ динитразобензола получена щелочь $C_{12}H_8N_2(NH_2)_2$, названная *дифениномъ* (Laurent и Gerhardt).

Особаго рода интересныя отношенія, свойственныя, вѣроятно, и нѣкоторымъ другимъ азосоединеніямъ, замѣчены (Вериго) для азотолуида. Вещество это съ бромомъ $(Br)_2$ можетъ соединяться прямо, какъ и азобензидъ; но если взять его въ сыромъ нечистомъ состояніи, и приливать бромъ къ эфирному его раствору, то происходитъ бѣлое кристаллическое тѣло $C_{14}H_{20}N_2Br_4=C_{14}H_{14}N_2+H_2+4HBr$, представляющее бромистоводородное соединеніе особаго, бромъ-содержащаго діамина $C_{14}H_{18}Br_2N_2$, и способное, согласно тому, легко обмѣнивать два пая брома. Дѣйствуя хлоромъ, можно, по видимому, получить соотвѣтствующее хлористое соединеніе.

---

280. Кромѣ азотистыхъ веществъ, достаточно изученныхъ и описанныхъ въ предъидущихъ отдѣлахъ, существуютъ еще нѣкоторыя азотистыя тѣла, бывшія предметомъ многихъ изслѣдованій, но, до сихъ поръ, не поддающіяся попыткамъ судить объ ихъ химическомъ строеніи. Можно однако же положительно утверждать, что онѣ принадлежатъ къ одному изъ описанныхъ главныхъ разрядовъ азотистыхъ соединеній, или составляютъ совершенно особые разряды, но ни въ какомъ случаѣ не примыкаютъ къ діазопроизводнымъ, о которыхъ говорится ниже.—Однѣ изъ этихъ тѣлъ, сравнительно простаго состава, находятся въ близкомъ отношеніи къ нѣкоторымъ ароматическимъ веществамъ и тѣсно связаны между собою по своимъ превращеніямъ. Ихъ исходною точкою служитъ *индиго* (кубовая краска). Другой разрядъ составляютъ вещества, имѣющія огромную важность по своему физіологическому значенію,—являющіяся главными составными частями организмовъ животныхъ и постоянно присутствующія, въ нѣкоторомъ количествѣ, въ растеніяхъ. Эти послѣднія, кромѣ угля, водорода, кислорода и азота, содержатъ обыкновенно въ своемъ составѣ сѣру, а иногда и другіе элементы. Онѣ вообще довольно близки по своимъ свойствамъ, обладаютъ несомнѣнно весьма высокимъ вѣсомъ частицы и отличаются измѣнчивостью. Измѣнчивасть эта выражается и въ способности ихъ переходить въ гніеніе, т. е. подвергаться распаденію на различные, болѣе простые (часто—вонючіе) продукты,—распаденію, которое вызывается развитіемъ низшихъ организмовъ (Pasteur) и вполнѣ соотвѣтствуетъ броженію сахаристыхъ веществъ. Главнѣйшія изъ нихъ, всѣ вмѣстѣ, обозначаются обыкновенно именемъ *протеиновыхъ* веществъ. Индиговыя производныя.

Индиго содержится въ сокѣ различныхъ растеній (Indigofera, Isatis и проч.)—вѣроятно, въ видѣ особаго глюкозида *индикана* (Schunck), и осаждается въ нечистомъ видѣ при броженіи сока и дѣйствіи на него воздуха. Индиканъ найденъ кромѣ того, въ маломъ количествѣ, въ мочѣ многихъ млекопитающихъ (Hoppe-Seyler) и присутствуетъ иногда также въ гноѣ.

Чистое *синее индиго* C_8H_5ON получается въ кристал-

лическомъ видѣ возгонкою сыраго индиго, или его возстановленіемъ и послѣдующимъ окисленіемъ, дѣйствіемъ воздуха. Изъ этаго вещества, правильными превращеніями, безъ разрушенія частицы, получается цѣлый рядъ продуктовъ; сильныя же разрушающія реакціи ведутъ вообще къ образованію салициловыхъ производныхъ.— Превращенія индиговыхъ соединеній напоминаютъ до нѣкоторой степени переходы мочевыхъ производныхъ. Возстановляющіе реагенты переводятъ синее индиго въ *бѣлое индиго* $C_{16}H_{12}O_2N_2$, реакціей похожей на превращеніе аллоксана въ аллоксантинъ. Бѣлое индиго— тѣло растворимое въ алкоголѣ—легко переходитъ обратно въ синее индиго, дѣйствіемъ всѣхъ окисляющихъ реагентовъ и, даже, атмосфернаго кислорода. Окисленіе синяго индиго, напр. слабой азотной кислотой, ведетъ къ образованію *изатина* $C_8H_5O_2N$—вещества растворимаго въ водѣ и образующаго желтокрасные призматическіе кристаллы. Изатинъ, при дѣйствіи щелочей, подобно аллоксану, даетъ, прямымъ присоединеніемъ, соль кислоты *изатиновой* $C_8H_6MO_3N$. Возстановленіемъ, изатинъ не возвращается къ синему индиго; съ амальгамой натрія онъ производитъ (Кнор) бѣлую кристаллическую *гидриндиновую* кислоту $C_8H_7O_2N$, способную опять легко переходить, окисленіемъ, въ изатинъ. Менѣе сильное возстановленіе (сѣрнистымъ аммоніемъ, или цинкомъ съ сѣрной кислотой) ведетъ къ образованію изъ изатина промежуточнаго кристаллическаго же продукта *изатида* $C_{16}H_{12}O_4N_2$. Отношенія изатина, изатида и гидриндиновой кислоты очевидно параллельны отношеніямъ аллоксана, аллоксантина и кислоты діалуровой. Окисленіемъ, гидриндиновая кислота можетъ давать изатинъ. При нагрѣваніи раствора ея съ глицериномъ, происходитъ, потерею воды, фіолетовый порошковатый *индинъ* $C_{16}H_{10}O_2N_2$, полимерный съ синимъ индиго. Далѣе, разными правильными превращеніями, могутъ получаться еще и различные другіе продукты.—Разрушающимъ дѣйствіемъ расплавленнаго ѣдкаго кали, могутъ происходить изъ индиго антраниловая и салициловая кислоты и (при перегонкѣ) анилинъ, а изатинъ даетъ анилинъ уже при перегонкѣ съ крѣпкимъ калійнымъ щелокомъ, при

чемъ выдѣляется водородъ. Съ другой стороны, дѣйствіе крѣпкой азотной кислоты, при нагрѣваніи, можетъ вести къ образованію, изъ индиго, нитросалициловой (*индиговой*, *аниловой*) кислоты, а при сухой перегонкѣ гидриндинокислаго серебра происходитъ масло горькихъ миндалей (Кпор). Дѣйствіемъ амміака, получается изъ изатина цѣлый рядъ продуктовъ, представляющихъ большею частію амміакальныя производныя изатиновой кислоты. Съ галоидами, изатинъ даетъ продукты замѣщенія, и превращенія этихъ послѣднихъ ѣдкимъ кали служатъ для полученія галоидныхъ производныхъ анилина (ср. § 256).

Азотистыя вещества животныхъ организмовъ.

281. Обыкновенно отличаютъ другъ отъ друга и называютъ отдѣльными, самостоятельными именами различныя протеиновыя вещества почти-одинаковыя по составу и, часто, довольно близкія по свойствамъ. Таковы: *бѣлковина* или *альбуминъ*, находящійся въ бѣлкѣ яицъ, въ пасокѣ крови, въ различныхъ другихъ животныхъ жидкостяхъ, въ сокѣ растеній и проч.—*волокнина* или *фибринъ*, также находящійся въ крови и проч.,—*синтонинъ* или *мышечный фибринъ*,—*творожина* или *казеинъ*, или (изъ растеній) *легуминъ*,—*глобулинъ*, присутствующій въ хрусталикѣ глаза,—*гематокристаллинъ*, содержащійся въ шарикахъ крови и отличающійся отъ всѣхъ предыдущихъ способностью кристаллизоваться.—Такъ какъ различіе этихъ веществъ заключается почти только въ наружныхъ свойствахъ, и, притомъ, многія изъ нихъ встрѣчаются, въ различныхъ организмахъ или въ различныхъ мѣстахъ организма, въ видѣ различныхъ видоизмѣненій нерѣдко опять получающихъ самостоятельныя названія,—то, при отсутствіи критеріевъ, отнюдь нельзя ручаться, чтобы вещества эти представляли опредѣленные химическіе виды. Легко можетъ быть также, что на оборотъ, подъ однимъ именемъ нерѣдко соединяются здѣсь нѣсколько близкихъ но различныхъ веществъ; такъ напр., судя по различію формы кристалловъ, получаемыхъ изъ крови различныхъ животныхъ, надо полагать, что названіе гематокристаллина придается различнымъ тѣламъ. Всѣ упомянутыя вещества отличаются способностью находиться

въ растворенномъ состояніи и переходитъ изъ него, при извѣстныхъ условіяхъ (при нагрѣваніи, дѣйствіи разныхъ реагентовъ, или—иногда—сами собою) въ состояніе *свернутое* (пектозное? см. § 98), нерастворимое. Впрочемъ, при этомъ переходѣ, происходитъ, по видимому, выдѣленіе небольшаго количества щелочныхъ солей и т. п.—веществъ, которыя, кажется, присутствуютъ какъ существенная составная часть въ составѣ растворимыхъ видоизмѣненій протеиновыхъ тѣлъ. Многочисленные элементарные анализы указали, во всѣхъ упомянутыхъ веществахъ, одинаковое содержаніе угля, водорода, азота и кислорода, между тѣмъ какъ количество сѣры, всегда въ нихъ присутствующей, бываетъ нѣсколько различно, но, сравнительно съ количествомъ другихъ элементовъ—всегда незначительно. Величина частицы протеиновыхъ соединеній остается неизвѣстной, но такъ какъ они имѣютъ способность производить осадки съ нѣкоторыми солями, то опредѣленіе состава этихъ осадковъ даетъ возможность къ догадкамъ. Такимъ образомъ полагаютъ (Lieberkühn), что частица альбумина содержитъ по меньшей мѣрѣ 72 пая угля. Опредѣленіе платины въ осадкахъ, производимыхъ платино-ціанистымъ каліемъ съ протеинными веществами, позволило судить съ нѣкоторою вѣроятностью и объ относительной величинѣ частицы протеинныхъ веществъ. Основываясь на такихъ опытахъ, думаютъ (Schwarzenbach), что частица казеина, съ которымъ получается осадокъ содержащій платины приблизительно вдвое болѣе, чѣмъ осадокъ альбуминный—вдвое менѣе частицы альбумина.

Къ упомянутымъ главнымъ веществамъ примыкаютъ еще многоразличныя тѣла близкаго къ нимъ состава, тоже находящіяся въ животныхъ организмахъ, какъ нормальные или патологическіе продукты и считаемыя продуктами превращенія главныхъ протеинныхъ веществъ. Таковы: *паральбуминъ* и *метаальбуминъ*, *панкреатинъ*, находящійся въ сокѣ поджелудочной железы, *пепсинъ* присутствующій въ желудочномъ сокѣ и условливающій, по преимуществу, раствореніе протеинныхъ тѣлъ и ихъ переходъ въ *пептоны*—вещества несвертываемыя нагрѣваніемъ. Далѣе отличаютъ: *глютинъ* или *клей-*

ковину костей, *хондринъ* или *клейковину хрящей*, *кератинъ*—вещество волосъ, копытъ, роговъ, ногтей, *фиброинъ*- вещество шелка и паутины и проч.—Такъ сказать, на половинѣ между древесинными и азотистыми веществами, становится *хитинъ* довольно далеко уклоняющійся отъ протеинныхъ тѣлъ, составляющій жесткія части организма насѣкомыхъ, пауковъ, ракообразныхъ, и дающій, при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты, (Berthelot) значительное количество сахаристаго вещества.

Различные пигменты животнаго царства также должны быть отнесены къ числу азотистыхъ тѣлъ неизвѣстнаго строенія. Здѣсь можно назвать красильныя начала крови: нормальной—*гематинъ* (*гемаглобинъ*), содержащій желѣзо, и крови экстравазатовъ—*гематоидинъ*. Оба эти тѣла способны кристаллизоваться, и послѣднее изъ нихъ, быть можетъ, тожественно съ краснымъ красильнымъ веществомъ желчи—*холепирриномъ* (*билирубиномъ, билифульвиномъ, билифаиномъ*). Между составомъ билирубина и другихъ красящихъ веществъ желчи—зеленыхъ *билипрозина* и *биливердина*, и бураго *билифусцина*—существуютъ, по видимому, простыя отношенія, и вещества эти могутъ, при извѣстныхъ вліяніяхъ, превращаться другъ въ друга (Städeler). Также довольно-простое отношеніе по составу имѣетъ, кажется, мѣсто между гематиномъ и билирубиномъ (Hoppe-Seyler).

Наконецъ, къ азотистымъ тѣламъ животнаго происхожденія принадлежитъ *протагонъ*, находящійся преимущественно въ мозгѣ и извлекаемый изъ него алкоголемъ. Тѣло это, если вѣрны наблюденія Liebreich'a, получается, въ чистомъ состояніи, въ мелкихъ микроскопическихъ кристаллахъ, и представляетъ положительно опредѣленный химическій видъ. Оно содержитъ въ составѣ фосфоръ и обладаетъ, будто-бы, весьма сложной формулой $C_{116}H_{241}N_4PO_{22}$. Протагонъ способенъ претерпѣвать правильныя распаденія: напр. при кипяченіи съ баритовой водой, онъ образуетъ глицерино-фосфорную кислоту, нѣсколько жирныхъ кислотъ и особую щелочь *нейринъ*, имѣющую составъ амиленамина. Въ красныхъ шарикахъ крови также найденъ протагонъ (Hermann)—

Что касается химическихъ отношеній азотистыхъ животныхъ веществъ къ другимъ болѣе простымъ и опредѣленнымъ тѣламъ, то высказываемы были нѣкоторыя догадки (Hunt), состоявшія вообще въ томъ, что эти сложныя азотистыя тѣла могутъ быть амміакальными производными тѣлъ сахаристыхъ и т. п.—производными, заключающими частію сѣру вмѣсто кислорода. Въ самомъ дѣлѣ, дѣйствуя амміакомъ при нагрѣваніи на углеводы, удавалось получать соединенія имѣющія нѣкоторое сходство съ азотистыми животными веществами (P. Thénard, Schützenberger).—

Группа 8. **ДІАЗОСОЕДИНЕНІЯ.**

Общія отношенія діазопроизводныхъ.

282. До сихъ поръ, діазопроизводныя получены однимъ только путемъ (Griess)—дѣйствіемъ азотистой кислоты на вещества заключающія амміакальный остатокъ. Превращеніе состоитъ здѣсь въ замѣщеніи трехъ паевъ водорода—двухъ амміакальныхъ и одного прямосоединеннаго съ углемъ—паемъ азота. Въ самомъ дѣлѣ, происходящее діазопроизводное не заключаетъ болѣе амміакальнаго водорода; а если обработкѣ азотистой кислотой подвергается тѣло съ замѣщеннымъ амміакальнымъ остаткомъ, напр. эфиланилинъ, то происходить та же самая діазофенольная группа, какъ и изъ анилина, между тѣмъ какъ представитель пая амміакальнаго водорода—эфилъ—выдѣляется въ видѣ алкоголя (Griess).—Такъ какъ входящій въ новую частицу пай азота замѣщаетъ, между прочимъ, два пая амміакальнаго водорода, т. е. водорода насыщавшаго двѣ единицы азотнаго сродства, то всего естественнѣе принять, что здѣсь образуется двуатомная группа, состоящая изъ двухъ, соединенныхъ между собою паевъ азота $(N'''N''')''$. Предположеніе это подтверждается, къ тому же, способностью діазопроизводныхъ, съ особенною легкостью выдѣлять весь свой азотъ—способностью рѣзко отличающею ихъ отъ азопроизводныхъ.

Діазопроизводное, напр. получаемое изъ фенола, съ

ющими ему амміакальнымъ производнымъ и углеводородомъ составляютъ такимъ образомъ слѣдующую параллель:

анилинъ (амидофенолъ).	діазобензолъ.	бензолъ.
$C_6H_5(H_2N)$	$C_6H_4(NN)''$	C_6H_6

По эмпирической формулѣ, діазопроизводное, при сравненіи съ своимъ нормальнымъ веществомъ (въ приведенномъ примѣрѣ,—съ бензоломъ) является какъ бы результатомъ замѣщенія двухъ паевъ водорода двумя паями азота, и отъ соотвѣтствующаго азопроизводнаго оно будетъ отличаться вдвое меньшимъ, по отношенію къ количеству углерода, содержаніемъ азота.

Превращенію въ діазопроизводныя могутъ подвергаться ароматическія и болѣе непредѣльныя соединенія весьма различныхъ разрядовъ. Вообще, если въ этихъ соединеніяхъ содержатся, кромѣ амміакальнаго остатка претерпѣвающаго измѣненіе, другіе паи или группы болѣе или менѣе характеристичныя для даннаго вещества, то онѣ сохраняются въ діазопроизводномъ, сообщая ему опредѣленный химическій колоритъ. Изъ амидокислотъ (бензаланина, антраниловой кислоты и проч.) происходятъ такимъ образомъ *діазокислоты*, т. е. частицы, сохраняющія свой кислотный водяной остатокъ; изъ нитранилина или нитрованныхъ амидокислотъ образуются *нитродіазобензолъ* и *нитродіазо-кислоты*; изъ галоидныхъ производныхъ съ амміакальнымъ остаткомъ въ составѣ, получаются діазопроизводныя, въ которыхъ, вмѣсто части водорода, находится галоидъ и проч. — Далѣе, возможно и большее замѣщеніе водорода азотомъ, если превращенію подвергается тѣло, заключающее напр. два амміакальныхъ остатка: такъ, изъ бензидина (двуамидо-дифенила) образуется *тетразодифенилъ* (правильнѣе—*дидіазодифенилъ*) $C_{12}H_6N_4$.

Самыя діазопроизводныя вообще не получаются, при упомянутыхъ реакціяхъ, прямо, въ отдѣльномъ состояніи, а происходятъ соединенія ихъ частицы съ частицей амміакальнаго производнаго, которое подвергнуто обработкѣ, или—съ частицей минеральной (обыкновенно—азотной) кислоты.

Возможность существованія такихъ соединеній, быть можетъ, условливается способностью азота дѣйствовать 5-ю единицами сродства, и съ этой точки зрѣнія, сами упомянутыя соединенія являются принадлежащими къ типу аммонійныхъ солей. Такъ какъ въ діазосоединеніяхъ находятся по меньшей мѣрѣ два пая азота, то собственно, для полнаго перехода къ этому типу, должно-бы имѣть мѣсто присоединеніе къ діазовеществу двухъ другихъ частицъ. Въ самомъ дѣлѣ, бромоводородныя соединенія діазовеществъ способны соединяться еще съ Br_2 (Griess).

Полученіе діазопроизводныхъ. Ихъ свойства.

283. Происхожденіе того или другаго изъ соединеній діазопроизводнаго условливается обстоятельствами реакціи. При употребленіи азотистой кислоты, дѣйствіе вообще ведется при охлажденіи, но для полученія соединенія діазочастицы съ амидочастицей можно употреблять азотистокислый эфиръ, и тогда нужно слабое нагрѣваніе (до 30°). Если реакція происходитъ въ нейтральномъ алкогольномъ или эфирномъ растворѣ, то вообще получаются такъ называемыя *діазо-амидо-соединенія:* напр. изъ анилина — *діазо-амидобензолъ* $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_6H_7N\end{matrix}\right\}$, изъ амидобензойной кислоты — *діазо-амидобензойная* кислота $\left.\begin{matrix}C_7H_4O_2N_2\\C_7H_7O_2N\end{matrix}\right\}$, изъ нафтиламина — *діазо-амидонафтолъ* $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6N_2\\C_{10}H_9N\end{matrix}\right\}$ и проч. и проч. При дѣйствіи азотистой кислоты на кислые растворы, содержащіе соляное соединеніе амміакальнаго производнаго, получается такое же соединеніе діазовещества: изъ азотнокислаго бензаланина (амидобензойной кислоты), раствореннаго въ водѣ или алкоголѣ съ азотной кислотой, происходитъ *азотнокислая діазобензойная кислота* $\left.\begin{matrix}C_7H_4O_2N_2\\NHO_3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}[(C_7H_4O_2N_2)H]'\\NO_2\end{matrix}\right\}O$; изъ азотнокислаго анилина получается *азотнокислый діазобензолъ* $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\NHO_3\end{matrix}\right\}$; изъ сѣрнокислаго анилина образуется *кислый сѣрнокислый діазобензолъ*

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ SH_2O_4 \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} H \\ SO_2 \\ [(C_6H_4N_2)H] \end{matrix}\begin{matrix} \}O \\ \\ \}O \end{matrix}$$ и проч. Впрочемъ, и достаточнымъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на свободный анилинъ (въ алкогольномъ растворѣ), тоже можетъ быть полученъ азотнокислый діазобензолъ (Griess).—Изъ соляныхъ соединеній можно выдѣлять, извѣстными двойными разложеніями, самыя діазопроизводныя, отличающіяся въ свободномъ видѣ своимъ непостоянствомъ; такъ напр., внося азотнокислый азобензолъ въ избытокъ весьма концентрированнаго калійнаго щелока, получаютъ соединеніе діазобензола съ кали $\left.\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ KHO \end{matrix}\right\}$, а изъ раствора этаго послѣдняго вещества осаждаютъ уксусной кислотой діазобензолъ, въ видѣ густаго, одареннаго ароматическимъ запахомъ, желтаго масла, которое очень скоро начинаетъ разлагаться само собою. Изъ азотнокислой діазобензойной кислоты можно осадить щелочью діазобензойную кислоту, въ видѣ желтой массы тоже скоро переходящей въ разложеніе.

Какъ видно изъ сказаннаго, свойства діазосоединеній взятыхъ въ отдѣльномъ видѣ, не могли быть хорошо изучены; за то изслѣдованы достаточно (Griess) ихъ соединенія. — Діазоамидосоединенія вообще представляютъ кристаллическія вещества желтаго или желтокраснаго цвѣта. Онѣ нелетучи, и, при нагрѣваніи, разлагаются съ болѣе—или менѣе-сильнымъ взрывомъ. Діазоамидокислоты одарены явственно кислыми свойствами: онѣ образуютъ соли и сложные эфиры, вымѣнивая два пая (воднаго) водорода на металлы или алкогольные радикалы. Діазоамидопроизводныя углеводородовъ (напр.— бензола) не имѣютъ явственно щелочныхъ свойствъ, способны однакоже давать двойныя соли съ хлористыми платиной и золотомъ.

Азотнокислыя соединенія діазопроизводныхъ тоже вообще представляютъ легко кристаллизующіяся вещества, нерѣдко вовсе неокрашенныя и одаренныя значительною взрывчатостью: азотнокислый діазобензолъ напр. взрывается не только при нагрѣваніи, но также отъ тренія или удара, и, притомъ—съ бо̀льшею силою, чѣмъ

гремучекислая ртуть.—Кислыя свойства діазокислотъ выражены слабо: онѣ могутъ однако давать эфиры; напр. существуетъ *азотнокислый діазобензойный эфиръ.* Съ другой стороны и діазотѣла, происходящія отъ углеводородовъ, не только обладаютъ способностью образовать соли съ различными кислотами, но также могутъ входить въ рыхлыя соединенія съ водными металлическими окислами: калійное соединеніе діазобензола $C_6H_4N_2$, КНО, о которомъ уже было упомянуто, получается въ видѣ бѣлыхъ листоватыхъ щелочныхъ кристалловъ, поглощающихъ углекислоту. Соотвѣтствующія соединенія барія, свинца, серебра, ртути и проч. происходятъ въ видѣ осадковъ, при приливаніи къ раствору калійнаго соединенія раствора металлическихъ солей. Хлороводородокислыя соединенія діазопроизводныхъ даютъ съ хлористой платиной и хлористымъ золотомъ кристаллическія двойныя соли.

Существованіе діазоамидосоединеній указываетъ на способность діазотѣлъ соединяться съ амміакальными производными, и дѣйствительно, діазоамидовещества могутъ быть получаемы изъ своихъ обѣихъ составныхъ частей, соотвѣтственными двойными разложеніями. Притомъ, діазопроизводное углеводорода не только можетъ быть соединено съ аминомъ, а діазокислота—съ амидокислотой, но также могутъ быть приготовлены и частицы смѣшанныя, напр.—соединеніе діазобензола съ амидокислотами. Такъ какъ подобныя соединенія могутъ содержать весьма различныя составныя части, то является возможность образованія множества тѣлъ, изъ которыхъ многія будутъ изомерны между собою, а нѣкоторыя также — и съ азосоединеніями, содержащими амміакальный остатокъ. Изомерны будутъ напр.: *амидобензойнокислый діазобензолъ*, *амидодрацилокислый діазобензолъ* и *антранилокислый діазобензолъ* или *діазобензойно-амидодрациловая* кислота, *діазоамидобензойная* кислота, *діазоамидодрациловая* кислота, *діазодрациламидобензойная* кислота и проч. Метамерны будутъ: *амидобензойнокислый діазотолуолъ* и *амидотолуилокислый діазобензолъ* и проч. Наконецъ, одинаковымъ эмпирическимъ составомъ обладаютъ: *діазоамидобензолъ* и *амидо-*

дифенилимидъ (амидо-азобензолъ),—*діазоамидонафтолъ* и *амидодинафтилимидъ (амидо-азонафтолъ)*.

Образованіе всѣхъ этихъ соединеній происходитъ весьма легко двойными разложеніями; азотнокислое діазосоединеніе даетъ, съ амидокислотой или аминомъ, діазо-амидосоединеніе и азотнокислую соль амидокислоты или амина; съ другой стороны, напр., соединеніе діазобензола съ ѣдкимъ кали, дѣйствуя на хлороводородокислый бензаланинъ, производитъ амидобензойнокислый діазобензолъ, хлористый калій и воду. Всѣ двойныя соединенія удерживаютъ до нѣкоторой степени химическія свойства частицъ въ нихъ вошедшихъ: амидобензойнокислый діазобензолъ можетъ, напр., давать и двойную соль съ хлороводородомъ и хлористой платиной, и сложный эфиръ—продуктъ замѣщенія воднаго водорода амидобензойной кислоты эфиломъ.

Превращенія діазопроизводныхъ.

284. Діазочастицы, обладая способностью легко подвергаться измѣненіямъ, вносятъ и во всѣ свои соединенія большую склонность къ различнымъ превращеніямъ. Большинство случаевъ заключается здѣсь въ выдѣленіи азота (которое, съ шипѣніемъ, легко совершается въ растворахъ) и обмѣнѣ его на новые паи или группы. (*) При нагрѣваніи съ водою, вообще происходитъ замѣщеніе N_2 частицею воды т. е. собственно—паемъ водорода и водянымъ остаткомъ. Реакція эта, ведущая къ образованію гидратнаго вещества (окси-вещества)—фенола изъ діазобензола, оксибензойной кислоты изъ діазобензойной и проч. — объясняетъ полученіе ароматическихъ алкоголей и оксикислотъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на водные растворы соотвѣтствующихъ амидосоединеній (ср. §§ 132 и 182).—Съ галоидоводородными кислотами идетъ подобный же обмѣнъ: N_2 замѣщаются паемъ водорода и паемъ галоида, и образуется галоидное производное нормальнаго вещества; при дѣйствіи іодоводорода происходитъ напр. іодобен-

(*) Для реакціи употребляются собственно соединенія діазотѣлъ съ кислотами, но послѣднія не учавствуютъ въ превращеніяхъ.

золъ—изъ діазобензола,—іодобензойная кислота—изъ діазобензойной (ср. § 202). Совершенно тѣ же превращенія совершаются съ частицей діазовещества, если оно взято въ соединеніи—въ видѣ діазо-амидопроизводнаго.

Если на діазопроизводное дѣйствуетъ алкоголь (эфильный) при слабомъ нагрѣваніи, то, на счетъ его окисленія въ альдегидъ, можетъ происходить нормальное вещество:

$$C_6H_4N_2+C_2H_6O=C_6H_6+C_2H_4O+N_2$$

діазобензойная кислота. — бензойная кислота.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_3ON_2\\H\end{matrix}\right\}O+C_2H_6O=\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O+C_2H_4O+N_2$$

При дѣйствіи слабаго щелока ѣдкаго кали, и при дѣйствіи углекислаго барита на азотнокислый діазобензолъ, получаются болѣе или менѣе сложныя тѣла, образованіе которыхъ происходитъ присоединеніемъ воды къ бо́льшему или меньшему числу частицъ діазобензола, съ выдѣленіемъ изъ нихъ бо́льшаго или меньшаго количества азота. Съ кали, имѣетъ мѣсто слѣдующая реакція: $4C_6H_4N_2+H_2O=C_{24}H_{18}N_2O+N_6$, а съ углекислымъ баритомъ происходятъ:

фенолъ-діазобензолъ.

$$2C_6H_4N_2+H_2O=C_{12}H_{10}N_2O+N_2$$

фенолъ-двудіазобензолъ.

$$3C_6HN_2+H_2O=C_{18}H_{14}N_4O+N_2$$

По эмпирическому составу, вещества эти, образующія желтобурые кристаллы, представляютъ какъ бы соединеніе фенола съ 1-й и 2-мя частицами діазобензола. Первое изъ нихъ, имѣющее тотъ же эмпирическій составъ какъ азоксибензидъ, можетъ вымѣнивать пай водорода на металлы.

При дѣйствіи алкогольнаго щелока ѣдкаго кали, кромѣ образованія только-что-упомянутаго продукта и бензола, часть діазобензола разлагается еще согласно уравненію:

дифенилъ.

$$2C_6H_4N_2+C_2H_6O=C_{12}H_{10}+C_2H_4O+N_4$$

Съ амміакомъ происходитъ изъ діазобензола, частію, тотъ же продуктъ, что съ кали; часть же діазобензола превращается въ діазоамидобензолъ:

$$2C_6H_4N_2 + NH_3 = C_{12}H_{11}N_3 + N_2$$

Бромоводородный діазобензолъ, какъ было сказано, можетъ соединяться съ бромомъ. Соединеніе это $C_6H_4N_2,HBr,Br_2$—получается, въ видѣ бурожелтаго масла застывающаго въ кристаллы, дѣйствіемъ раствора брома въ бромоводородной кислоты на азотнокислый діазобензолъ. Дѣйствіе амміака и аминовъ на *двубромистый бромоводородный діазобензолъ* ведетъ къ образованію особаго класса маслообразныхъ производныхъ, одаренныхъ особымъ, сильнымъ, одуряющимъ запахомъ (Griess): съ амміакомъ происходитъ *діазобензолимидъ* $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\H\end{matrix}\right\}N$, а съ эфиламиномъ — *эфилдіазабензолимидъ* $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$.

Съ парами воды эти послѣднія вещества способны перегоняться безъ разложенія; нагрѣтыя сами по себѣ, онѣ разлагаются со взрывомъ.—При дѣйствіи выдѣляющагося водорода (цинка и сѣрной кислоты въ алкогольномъ растворѣ) діазобензолимидъ переходитъ въ анилинъ:

$$C_6H_5N_3 + 8H = C_6H_7N + 2H_3N.$$

Классъ IV-й. МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ. (*)

Углеродистыя металлосодержащія вещества вообще.

285. Въ углеродистыхъ соединеніяхъ, описанныхъ выше и содержащихъ металлы, эти послѣдніе находятся вообще не въ прямой связи съ углемъ частицъ. Таковы: соли кислотъ, металлическія производныя алкоголей и амидовъ, меркаптиды и проч. Исключеніе составляютъ здѣсь, вѣроятно,—въ нѣкоторыхъ случаяхъ, по крайней мѣрѣ—ціанистыя соединенія, но за то, на этихъ соединеніяхъ лежитъ особый характерный отпечатокъ: ихъ отличаетъ уже, напр., невозможность одновременнаго присутствія водорода и металла непосредственно соединенныхъ съ углемъ ціана. Существуетъ однако же, еще обширный разрядъ веществъ, въ которыхъ сродство паевъ металла насыщается сполна или отчасти углеродным сродствомъ углеводородныхъ группъ.—Въ значительномъ большинствѣ извѣстныхъ нынѣ случаевъ, эти углеводородныя группы суть радикалы одноатомныхъ предѣльныхъ (**) алкоголей, и такимъ именно производнымъ присвояется собственно названіе *металлорганическихъ* соединеній.

Но если нельзя признать существованія естественной границы между металлами и неметаллическими элементами, то еще менѣе естественно было бы напр. отдѣленіе металлорганическихъ соединеній цинка отъ такихъ же соединеній висмута, сурьмы и мышьяка. Между тѣмъ эти послѣднія вещества, въ свой чередъ, чрезвычайно сходны съ соотвѣтствующими соединеніями фосфора и т. д. Такимъ образомъ, въ числѣ металлорганическихъ соединеній приходится разумѣть и соедине-

(*) При настоящемъ состояніи науки, представляется болѣе правильнымъ (ср. § 80) сблизить въ одинъ классъ всѣ соединенія, заключающія металлы или другіе элементы (кромѣ кислорода, двуатомной сѣры и азота) въ непосредственной связи съ углемъ углеводородныхъ группъ, и раздѣлить этотъ классъ на группы, руководясь преимущественно атомностью элементовъ связывающихъ частицу.

(**) Исключеніе составляютъ только: тѣло C_3H_5HgJ (вѣроятно—*іодистый меркураллилъ* $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\J\end{matrix}\right\}Hg''$ и (если вѣрно наблюденіе Campisi) *меркурбензилъ* $(C_7H_7)_2Hg.''$—

нія фосфора, бора, кремнія,—соединенія сѣры (ср. сноску § 206), селена и проч.—Наконецъ, особый разрядъ веществъ, которыя можно сблизить до нѣкоторой степени съ металлорганическими соединеніями, составятъ металлосодержащія производныя углеводородовъ CnH_{2n-2} (ацетилена, аллилена). Производныя эти, по видимому, хотя и содержатъ металлы въ непосредственной связи съ углемъ, но отличаются отъ настоящихъ металлорганическихъ соединеній, упомянутыхъ выше, тѣмъ, что въ нихъ металлическій пай не насыщаетъ сполна сродства углеводородной группы: настоящія металлорганическія соединенія можно разсматривать какъ частицу соединеній (напр. хлористыхъ) металла, въ которой бо́льшее или меньшее число паевъ хлора замѣщено алкогольнымъ радикаломъ, а металлическія производныя ацетилена и аллилена, напротивъ, могутъ разсматриваться какъ производныя частицы углеводородовъ, въ которой часть водорода замѣстилась металломъ.—

286. Понятно, что составъ каждаго изъ настоящихъ металлорганическихъ соединеній находится въ прямой зависимости отъ атомности элемента, пай котораго связываетъ радикалы. Предѣльное, вполнѣ-насыщенное металлорганическое соединеніе элемента X, обладающаго атомностью n, будетъ:

Значеніе атомности элемента, образующаго металлорганическое соединеніе.

$$X^nR'n,$$

гдѣ R' изображаетъ мэфилъ, эфилъ, амилъ и т. п. (*) Эти R', находящіеся въ частицѣ, могутъ быть или тожественны или различны.—Если X можетъ дѣйствовать и меньшимъ числомъ единицъ сродства т. е. давать невполнѣ насыщенныя соединенія, то, обыкновенно, могутъ быть получены металлоорганическія производныя, соотвѣтствующія этимъ соединеніямъ. Напр., для мышьяка и сурьмы, дѣйствующихъ подобно азоту,

(*) До сихъ поръ, почти исключительно изслѣдуемы были соединенія этихъ радикаловъ, но безъ сомнѣнія существуютъ металлорганическія соединенія, заключающія радикалы другихъ нормальныхъ алкоголей, а также—и металлорганическія соединенія радикаловъ псейдоалкогольныхъ.

въ однихъ соединеніяхъ пятью—,въ другихъ—тремя единицами сродства, извѣстны производныя:

$$(CH_3)_5As \qquad (CH_3)_5Sb$$

$$(CH_3)_3As \qquad (CH_3)_3Sb$$

Независимо отъ существованія такихъ насыщенныхъ или ненасыщенныхъ частицъ, отвѣчающихъ, по количеству алкогольныхъ радикаловъ, опредѣленной атомности, съ которою элементъ способенъ являться въ своихъ простѣйшихъ (напр. галоидныхъ) соединеніяхъ,—обыкновенно существуютъ еще металлорганическія соединенія того же элемента, представляющія остатки этихъ частицъ. Такіе остатки, удвояясь, являются въ видѣ самостоятельныхъ веществъ, кажущихся съ перваго взгляда неотвѣчающими обыкновенной атомности элемента въ нихъ заключеннаго. Соединенія этой послѣдней формы въ особенности характеристичны для описываемаго класса тѣлъ.—Для мышьяка напр., кромѣ двухъ производныхъ упомянутыхъ выше, извѣстно еще соединеніе $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}$, а для четырехатомнаго олова ($Sn^{IV}=118$) получены не только производныя $(C_2H_5)_4Sn$ и $(C_2H_5)_2Sn$, но также—производное $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn\\(C_2H_5)_3Sn\end{matrix}\right\}$.—

Металлорганическія частицы, вполнѣ насыщенныя, способны, какъ и всѣ предѣльныя вещества, только къ двойнымъ разложеніямъ, преимущественно—къ обмѣну бóльшаго или меньшаго числа своихъ радикаловъ на другіе паи или группы; тѣ же тѣла, которыя обладаютъ свободнымъ сродствомъ (какъ напр. $(CH_3)_3As$) могутъ вступать не только въ обмѣнъ, но и въ прямыя соединенія; наконецъ, вещества, представляющія удвоенные остатки (напр. $[(CH_3)_2As]_2$) имѣютъ большую склонность реагировать такъ, что частица ихъ дѣлится на двое, и каждая половина вступаетъ въ соединеніе; напр.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn\\(C_2H_5)_3Sn\end{matrix}\right\}+J_2=2\Big[(C_2H_5)_3SnJ\Big].—$$

Ясно, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ и обмѣнъ, и пря-

мое соединеніе могутъ вести къ образованію однихъ и тѣхъ же веществъ. Таковы будутъ напр. случаи:

$$(CH_3)_3As + CH_3J = (CH_3)_4AsJ$$

$$(CH_3)_5As + J_2 = (CH_3)_4AsJ + CH_3J$$

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\} + 2CH_3J = (CH_3)_4AsJ + (CH_3)_2AsJ$$

или

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\} + J_2 = 2[(CH_3)_2AsJ]$$

$$(CH_3)_3As + J_2 = (CH_3)_2AsJ + CH_3J \text{ (при нагрѣваніи)}$$

Такимъ соединеніямъ отвѣчаютъ цѣлые ряды производныхъ, заключающихъ, вмѣсто галоида, другіе паи или группы. Въ каждомъ изъ этихъ рядовъ сохраняется (является радикаломъ) опредѣленный остатокъ металлорганической частицы—все равно, способенъ или неспособенъ онъ существовать самостоятельно. Если элементъ можетъ образовать болѣе одного соединенія, то и металлорганическіе радикалы, представляющіе остатки соединенія меньшей насыщенности, бываютъ способны давать производныя вполнѣ—и производныя невполнѣ насыщенныя. Такъ, для мышьяка получаются напр:

$R'As$		$'_3As$
R'_4AsCl		
R'_3AsCl_2		
R'_2AsCl_3	и	R'_2AsCl
$R'AsCl_4$	и	$R'AsCl_2$

Въ образованіи и взаимныхъ отношеніяхъ этихъ тѣлъ, очевидно повторяется тоже, что имѣетъ мѣсто для различныхъ другихъ углеродистыхъ и безуглеродныхъ соединеній; напр:

C_2H_6		C_2H_4
C_2H_5Cl		
$C_2H_4Cl_2$		
$C_2H_3Cl_3$	и	C_2H_3Cl
$C_2H_2Cl_4$	и	$C_2H_2Cl_2$ и проч.

или также:

NH_4Cl NH_3
$NH_3R'Cl$ NH_2R'
$NH_2R'_2Cl$ NHR'_2 и проч.

или

PCl_5 PCl_3
PH_4J PH_3

Остатки $(R_4As)'$, $(R'Hg'')'$ и т. п. являются слѣдовательно радикалами, подобными эфилу, аммонію и проч.—группами, извѣстными только въ соединеніяхъ; $(R'As)''$ или IV и т. п. можетъ быть сравненъ напр. съ виниломъ, тоже дающимъ, какъ предѣльныя, такъ и непредѣльныя соединенія; а $R_3'As$ уподобляется амміаку, аминамъ, эфилену съ его гомологами и проч. Съ другой стороны, тѣ металлорганическія соединенія, которыя, какъ было сказано, представляютъ удвоенные остатки частицъ, могутъ быть, подобно ціану, сопоставлены съ элементами. Въ самомъ дѣлѣ, слѣдующія реакціи соотвѣтствуютъ одна другой:

$$[(CH_3)_2As]_2+J_2=2([(CH_3)_2As]'J)$$

$$CN_2+K_2=2CNK.$$

$$H_2+Cl_2=2HCl \text{ и т. п.}$$

Химическія и физическія свойства металлорганическихъ соединеній вообще.

287. По роли, которую играютъ въ своихъ соединеніяхъ группы, состоящія изъ металла или извѣстнаго неметаллическаго элемента и алкогольныхъ радикаловъ, эти группы большею частію могутъ быть сближены съ металлами различной атомности. Въ самомъ дѣлѣ, онѣ обыкновенно способны давать ряды соединеній кислородныхъ, сѣрнистыхъ, галоидныхъ и соляныхъ, легко входящихъ въ двойныя разложенія и совершенно соотвѣтствующихъ такимъ же металлическимъ соединеніямъ. Соединенія ихъ съ водянымъ остаткомъ, нерѣдко,—подобно гидратамъ металловъ—обладаютъ опредѣленнымъ щелочнымъ характеромъ; а соединенія съ кислородомъ и водянымъ остаткомъ (возможныя, разумѣется, для ме-

таллорганическихъ радикаловъ, обладающихъ атомностью не менѣе 3-хъ) могутъ обнаруживать, какъ и у нѣкоторыхъ металловъ, кислыя свойства.—Вообще, алкогольные радикалы, насыщая часть сродства многоатомнаго металлическаго пая, значительно возвышаютъ его химическую дѣятельность, и придаютъ ему, если можно такъ выразится, болѣе металлическій—, болѣе щелочной характеръ; насыщая же часть сродства пая неметаллическаго, алкогольные радикалы могутъ сообщать ему характеръ металла. Такъ напр., группы $(R'Zn'')'$, по своей химической энергіи, приближаются къ калію и натрію, а химическій характеръ группъ $(R'_2P''')'$, $(R'_3S^{IV})'$ и проч. сходенъ съ металлами. Металлическій характеръ металлорганическихъ группъ выражается большею частію и въ значительномъ сродствѣ ихъ къ кислороду: окисляемость частицъ, состоящихъ только изъ металла и алкогольныхъ радикаловъ, имъ связываемыхъ, доходитъ нерѣдко до способности разлагать воду и воспламеняться на воздухѣ—обстоятельство, условливающее необходимость совершать всѣ операціи съ такими веществами не иначе, какъ въ сухой безкислородной атмосферѣ (—водорода, азота, свѣтильнаго газа или угольной кислоты). Надобно замѣтить, впрочемъ, что индивидуальность элемента, тоже имѣетъ опредѣленное вліяніе на химическій характеръ образуемыхъ имъ металлорганическихъ группъ: напр., химическое значеніе пая кремнія въ такихъ группахъ скорѣе всего приближается къ значенію углероднаго пая.

Интересно, что индивидуальныя различія, существующія между элементами, принадлежащими къ одной и той же естественной группѣ, сглаживаются въ ихъ металлорганическихъ соединеніяхъ, и сглаживаются тѣмъ болѣе, чѣмъ бо̂льшее число алкогольныхъ радикаловъ вошло въ частицу: напр. R'_3As и R'_3Sb очень сходны межбою, а еще сходнѣе R'_4AsJ и R'_4SbJ, и притомъ—нетолько между собою, но и съ соединеніями R'_4PJ и R'_4NJ.—

Физическія свойства металлорганическихъ соединеній и ихъ производныхъ весьма разнообразны. Вещества, заключающія — кромѣ элемента, которому металлор-

ганическое соединенie принадлежитъ—только алкогольные радикалы, представляютъ обыкновенно тяжелыя, безцвѣтныя жидкости, болѣе или менѣе летучія. Летучесть эта тѣмъ вообще больше, чѣмъ проще алкогольные радикалы, находящіеся въ частицѣ. Возможность—по плотности пара судить о величинѣ частицы вполнѣ насыщенныхъ металлорганическихъ соединеній (преимущественно—мэфильныхъ),—а слѣдовательно и о количествѣ паевъ алкогольнаго радикала связываемыхъ паемъ элемента въ частицу—даетъ средство судить о величинѣ и атомности этаго пая. Между окислами и сѣрнистыми соединеніями металлорганическихъ группъ встрѣчаются, какъ жидкія, такъ и твердыя кристаллическія тѣла, а ихъ галоидныя соединенія и кислородныя соли обыкновенно тверды и хорошо кристаллизуются.

Группа 1-я. **МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ ОДНО-И ДВУАТОМНЫХЪ МЕТАЛЛОВЪ.**

Металлорганическія соединенія одноатомныхъ металловъ.

288. Изъ металлорганическихъ соединеній одноатомныхъ металловъ еще ни одного не получено въ чистомъ состояніи. Болѣе извѣстны: *натрій-эфилъ* $(C_2H_5)Na$ и *натрій мэфилъ* $(CH_3)Na$ въ видѣ соединенія съ *цинкэфиломъ* и *цинкмэфиломъ;* напр. $(C_2H_5)Na + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn''$ (Wanklyn) Соединенія эти получаются при дѣйствіи натрія, въ холодѣ, на цинкэфилъ и цинкмэфилъ, при чемъ часть цинкэфила разлагается такъ, что цинкъ выдѣляется въ свободномъ состояніи, замѣщаясь натріемъ. Онѣ имѣютъ кристаллическій видъ; при нагрѣваніи разлагаются; на воздухѣ загораются почти со взрывомъ, и мгновенно реагируютъ съ водою.—Съ іодистымъ эфиломъ, натрійэфилъ разлагается согласно уравненію:

$$C_2H_5\,Na + C_2H_5J = C_2H_6 + C_2H_4 + NaJ\ ,$$

и это обстоятельлтво объясняетъ почему нельзя полу-

чить натрій-эфилъ дѣйствіемъ іодистаго эфила на металлъ—способомъ, которымъ приготовляются металлорганическія соединенія многихъ другихъ металловъ.

Углекислота поглощается натрій-эфиломъ и натрій-мэфиломъ (при дѣйствіи ея на упомянутыя двойныя соединенія) съ образованіемъ пропіонокислаго и уксуснокислаго натрія (см. § 166). Также поглощается ими окись углерода, при чемъ, по видимому, происходятъ кетоны (Wanklyn). При нагрѣваніи со ртутью и цинкомъ, двойное соединеніе натрій-эфила съ цинкмэфиломъ отдаетъ свои натрій ртути, образуя цинкэфилъ и амальгаму натрія.

Металлорганическія соединенія калія совершенно отвѣчаютъ натріевымъ, и одарены еще большею химическою дѣятельностію. Тѣмъ же способомъ, которымъ получаются натріевыя и калійныя соединенія, могутъ, кажется, быть приготовлены металлорганическія соединенія литія. Серебро (металлъ, считаемый одноатомнымъ) до сихъ поръ не удалось ввести въ соединеніе съ алкогольными радикалами (ср. § 290).

289. Металлорганическія соединенія двуатомныхъ щелочныхъ металловъ остаются почти неизвѣстными: соединенія барія и стронція не приготовлены еще вовсе, эфильное соединеніе кальція образуется, быть можетъ, въ реакціи этаго металла на цинкэфилъ, на который кальцій легко дѣйствуетъ даже безъ нагрѣванія (Wanklyn).

Магній, напротивъ, не дѣйствуетъ на цинкэфилъ даже и при нагрѣваніи; но *магній-эфилъ* получается (Cahours) при нагрѣваніи размельченнаго металлическаго магнія съ іодистымъ эфиломъ въ запаянной трубкѣ. Реакція идетъ здѣсь безъ сомнѣнія совершенно также, какъ съ цинкомъ (см. ниже), но начинается уже при обыкновенной температурѣ. Магній-эфилъ представляетъ безцвѣтную, летучую, сильно-пахнущую жидкость, самовозгорающуюся на воздухѣ и сильно разлагающую воду.

Цинкъ-эфилъ и *цинкъ-мэфилъ* получаются или нагрѣваніемъ въ водяной банѣ іодистыхъ радикаловъ съ размельченнымъ металломъ, или нагрѣваніемъ цинка съ ртут-

ными металлорганическими соединеніями (Frankland и Duppa). Въ первомъ случаѣ, для полученія цинкэфила, достаточно снабдить сосудъ обратно поставленнымъ холодильникомъ, особенно если къ цинку примѣшать немного сплава цинка съ натріемъ (Beilstein, Rieth, Алексѣевъ): реакція идетъ довольно быстро уже при температурѣ кипѣнія іодистаго эфила (около 72°); реакція съ іодистымъ мэфиломъ, напротивъ, совершается только выше точки кипѣнія этаго вещества (выше 43°).—По наружному виду она имѣетъ видъ прямаго соединенія:

$$R'J+Zn=R'Zn''J.—$$

Происходящія, бѣлыя кристаллическія тѣла представляютъ въ сущности *іодистый цинк-одноэфилъ* $[(C_2H_5)Zn'']J$ или *іодистый цинк-одномэфилъ*. При нагрѣваніи, тѣла эти даютъ іодистый цинкъ и цинкэфилъ или цинкмэфилъ:

$$2(CH_3ZnJ)=(CH_3)_2Zn+ZnJ_2.$$

Изъ меркурорганическихъ соединеній, цинкъ выдѣляетъ, при нагрѣваніи, ртуть, которая амальгамируетъ цинкъ, и замѣщается другой его частью.—

Металлорганическія соединенія цинка представляютъ тяжелыя, безцвѣтныя жидкости, улетучивающіяся тѣмъ труднѣе, чѣмъ сложнѣе алкогольные радикалы находящіеся въ частицѣ: цинкмэфилъ кипитъ при 46°, цинкэфилъ (*)—при 118°, цинкамилъ—при 220°. Всѣ они обладаютъ характеристичными запахами, но особенно силенъ, непріятенъ и упоренъ запахъ цинкмэфила, котораго пары однако же не оказываютъ ядовитаго дѣйствія.—Цинкмэфилъ и цинкэфилъ загораются на воздухѣ, и горятъ характеристичнымъ цинковымъ пламенемъ, отдѣляя, если притокъ воздуха достаточенъ, окись цин-

---

(*) *Кадмій-эфилъ*, получаемый также какъ цинкэфилъ и весьма съ нимъ сходный, но извѣстный еще очень мало,—кипитъ выше 180° (Wanklyn).

ка въ видѣ густаго бѣлаго дыма. При недостаточномъ количествѣ кислорода, горѣніе можетъ сопровождаться выдѣленіемъ металлическаго цинка въ размельченномъ состояніи. Цинк-амилъ дымится на воздухѣ не загораясь, но вспыхиваетъ въ кислородѣ. Съ водою, всѣ эти вещества быстро разлагаются согласно уравненію:

$$R_2Zn + 2H_2O = 2RH + \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 .$$

Съ гидратными соединеніями, напр. съ алкоголями, они даютъ вообще реакцію:

$$\left.\begin{matrix}r\\H\end{matrix}\right\}O + R'Zn = \left.\begin{matrix}r'\\(R'Zn)\end{matrix}\right\}O + RH$$

Происходящія вещества—аналоги алкоголятовъ калія и натрія—обыкновенно бѣлы, тверды, и съ водою возраждаютъ алкоголь:

$$\left.\begin{matrix}r'\\RZn\end{matrix}\right\}O + 2H_2O = \left.\begin{matrix}r\\H\end{matrix}\right\}O + RH + \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Выдѣленіе углеводородовъ при дѣйствіи воды можетъ служить здѣсь, какъ и въ другихъ случаяхъ, признакомъ присутствія въ частицѣ цинка непосредственно-соединеннаго съ углемъ алкогольнаго радикала.

Съ галоидными производными, металлорганическія соединенія цинка могутъ подвергаться двойнымъ разложеніямъ, а дѣйствуя на кислородныя вещества—замѣщать пай кислорода двумя паями своего радикала (см. §§ 103, 132, 179, 215).

При медленномъ окисленіи, цинкорганическія соединенія поглощаютъ сначала одинъ—,потомъ второй пай кислорода (Frankland, Duppa, Бутлеровъ):

$$R_2Zn + O = \left.\begin{matrix}R\\(RZn)'\end{matrix}\right\}O$$

$$R_2Zn + O_2 = \left.\begin{matrix}R'_2\\Zn''\end{matrix}\right\}O_2$$

Въ первомъ случаѣ происходятъ тѣ же производныя, какъ и въ реакціи съ алкоголями, во второмъ—алкого-

ляты цинка. Послѣднія вещества, съ кислотою (напр. хлороводородною), разлагаются безъ выдѣленія газа:

$$\left.\begin{matrix}R_2\\Zn\end{matrix}\right\}O_2+2HCl=2\left(\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O\right)+ZnCl_2$$

Это превращеніе, также какъ и разложеніе соединеній формулы $\left.\begin{matrix}R\\(R'Zn)'\end{matrix}\right\}O$ водою, доставляетъ возможность, отъ металлорганическихъ соединеній цинка, переходить къ алкоголямъ, которыхъ радикалъ находился въ этихъ соединеніяхъ.

Сѣра относится къ цинкорганическимъ соединеніямъ также какъ кислородъ, и даетъ съ ними меркаптиды цинка. Галоиды способны вызывать подобныя же реакціи; напр.

$$R_2Zn+J_2=(RZn)J+RJ$$

$$R_2Zn+2J_2=ZnJ_2+2RJ$$

Амміакъ поглощается цинкэфиломъ и, съ отдѣленіемъ C_2H_6, происходитъ такъ-называемый *цинкамидъ* (Frankland):

$$(C_2H_5)_2Zn+2H_3N=\left.\begin{matrix}Zn\\H_4\end{matrix}\right\}N_2+2C_2H_6$$

Діэфиламинъ реагируетъ соотвѣтствующимъ образомъ, производя *эфилированный цинкамидъ* $\left.\begin{matrix}Zn\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}N_2$. Также поглощаются цинкэфиломъ окись азота (Frankland) и сѣрнистый ангидридъ (Hobson), при чемъ образуются цинковыя соли особыхъ кислотъ.

При дѣйствіи цинкэфила на іодистое закисное желѣзо выдѣляется газъ, состоящій преимущественно изъ эфилена, и происходитъ черное порошковатое водородистое желѣзо, формула котораго неизвѣстна (Wanklyn и Carius).

Смѣшанныя металлорганическія соединенія цинка, напр. $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn$ и т. п. еще не приготовлены, но, по всей вѣ-

роятности, могутъ существовать. Они получатся, быть можетъ, реакціей:

$$2[(C_2H_5Zn)J]+(CH_3)_2Zn=2\left(\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}Zn\right)+ZnJ_2.$$

Соединенія цинка съ псейдоалкогольными радикалами также пока неизвѣстны. Полученіе ихъ затрудняется стремленіемъ этихъ радикаловъ распадаться. Такое стремленіе замѣтно даже въ цинкамилѣ, который, при возвышенной температурѣ, разлагается болѣе или менѣе, производя углеводороды. Но оно, по видимому, гораздо сильнѣе у псейдоалкогольныхъ, чѣмъ у нормальныхъ алкогольныхъ радикаловъ.—Іодистый псейдопропилъ сильно дѣйствуетъ на цинкъ, при маломъ нагрѣваніи, а изъ полученной массы, при перегонкѣ, выдѣляются углеводороды, содержащіе весьма мало металлорганическаго вещества (Морковниковъ). Іодистый третичный псейдобутилъ, съ цинкомъ и водою, развиваетъ постепенно, уже при обыкновенной температурѣ—и даже въ холодѣ—сильную реакцію. При этомъ отдѣляется газъ, состоящій изъ C_4H_8 и $C_4H_{10}=CH(CH_3)_3$ (*)—предѣльнаго углеводорода, изомернаго съ нормальнымъ $C_4H_{10}=\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ (ср. § 105) (Бутлеровъ), но въ то же время происходитъ весьма мало водной окиси цинка, которая должна была бы представлять одинъ изъ главныхъ продуктовъ, если бы разлагалось водою образовавшееся сначала цинкорганическое соединеніе.

290. Между меркурорганическими соединеніями извѣст-

(*) Охлореніемъ можно перейти отъ этаго углеводорода къ $CCl(CH_3)_3$ а отсюда (дѣйствіемъ воды) къ третичному псейдобутильному алкоголю.

ны хорошо только производныя окисной ртути Hg"=200, т. е.—тѣла имѣющія формулу R'_2Hg, гдѣ R' будетъ мэфилъ, эфилъ или амилъ (*) (ср. сноску § 285). Вещества эти—въ отличіе отъ группъ (R'Hg"), находящихся въ многочисленныхъ производныхъ и называемыхъ радикалами *меркур-мэфиломъ, меркур-эфиломъ* и *меркур-амиломъ*—могутъ быть обозначены именами *меркур-димэфила, меркур-діэфила* и *меркур-діамила*.—

Для удвоеннаго, закиснаго пая ртути $(Hg_2)''$ до сихъ поръ неудалось приготовить металлорганическихъ соединеній.—

Меркур-діэфилъ и его аналоги получаются дѣйствіемъ цинкорганическихъ соединеній на галоидныя соединенія окисной ртути или на галоидныя соединенія меркур-эфила и его аналоговъ; напр:

$$HgCl_2+(C_2H_5)_2Zn=(C_2H_5)_2Hg+ZnCl_2$$

$$2[(C_2H_5)Hg]'J+(C_2H_5)_2Zn=2[(C_2H_5)_2Hg]+ZnJ_2$$

Въ силу послѣдней реакціи, можно, какъ кажется, приготовить и смѣшанное мэфило-эфильное соединеніе (Frankland).—

Гораздо легче получаются, уже при обыкновенной температурѣ, меркурорганическія соединенія при дѣйствіи алкогольныхъ іодангидридовъ на амальгаму натрія (содержащую около $^1/_{500}$ этаго металла) въ присутствіи уксуснаго эфира (около 1 ч. на 10 ч. іодангидрида). Уксуснокислый эфиръ можетъ быть замѣненъ также уксуснокислымъ мэфиломъ или муравейнокислымъ эфиломъ; самый эфиръ не входитъ въ реакцію, но безъ него дѣйствіе не происходитъ.

(*) Соединеніе C_6H_5HgJ, представляющее вѣроятно *іодистый меркур-аллилъ* происходитъ легко, въ видѣ бѣлыхъ серебристыхъ чешуекъ, при дѣйствіи іодистаго аллила на ртуть при обыкновенной температурѣ (Зининъ, Linnemann). Галоидоводородныя кислоты выдѣляютъ изъ него пропиленъ: $C_3H_5HgJ+HJ=C_3H_6+HgJ_2$, а съ іодомъ оно возрождаетъ іодистый аллилъ $C_3H_5HgJ+J_2=C_3H_5J+HgJ_2$ (Linnemann).

Меркур-димэфилъ можетъ быть полученъ еще при перегонкѣ іодистаго меркур-мэфила со щелочами или ціанистымъ каліемъ:

$$2([(CH_3)Hg]J)+2KCy=(CH_3)_2Hg+2KJ+HgCy_2 .$$

Всѣ соединенія R'_2Hg представляютъ тяжелыя, безцвѣтныя, маслообразныя жидкости, нерастворимыя въ водѣ, обладающія слабымъ непріятнымъ запахомъ и сильно ядовитыя. На воздухѣ и съ водою онѣ не измѣняются, но при зажиганіи легко загораются, и сгораютъ, выдѣляя пары ртути. Меркурдимэфилъ кипитъ при 95°, меркур-діэфилъ—при 142°, меркурдіамилъ не улетучивается безъ разложенія. Галоиды и галоидоводородныя кислоты даютъ съ ними кристаллическія галоидныя соединенія меркур-радикаловъ; напр:

$$R_2Hg+J_2=(RHg)'J+R'J$$

$$R_2Hg+HCl=(RHg)'Cl+RH .$$

Съ кислородными кислотами, безъ сомнѣнія, можно такимъ же образомъ получить соли.

Тѣ же іодистыя соединенія меркур-радикаловъ могутъ быть приготовлены вліяніемъ алкогольныхъ іодангидридовъ на ртуть при содѣйствіи свѣта, а хлористыя образуются также дѣйствіемъ сулемы, на предѣльныя меркурорганическія соединенія; напр.

$$(C_2H_5)_2Hg+HgCl_2=2[(C_2H_5)HgCl].—$$

Отъ этихъ галоидныхъ соединеній, двойными разложеніями, легко перейти къ солямъ (которыя вообще способны кристаллизоваться), къ сѣрнистымъ соединеніямъ и гидратамъ. Такъ напр., хлористый меркур-мэфилъ съ азотнокислымъ серебромъ даетъ азотнокислый меркур мэфилъ $N(CH_3Hg)'O_3$, а дѣйствуя окисью серебра на хлористый меркур-эфилъ въ растворѣ, получаютъ растворъ гидрата $\left.\begin{matrix}C_2H_5Hg\\H\end{matrix}\right\}O$ — сильнощелочнаго-

вещества, способнаго выдѣлять амміакъ изъ его соединеній, осаждать глиноземъ и т. п.—

Подобно цинку (см. пред. §) дѣйствуютъ на меркурорганическія соединенія кадмій и висмутъ, но съ мѣдью, золотомъ, серебромъ и желѣзомъ не удается получить металлорганическихъ производныхъ (Frankland и Duppa) (*).

Проба полученія меркурорганическаго соединенія съ іодистымъ псейдогексиломъ (изъ маннита), помощію амальгамы натрія и уксуснаго эфира, не была успѣшна (Frankland и Duppa).

Группа 2-я. МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ ТРЕХ- (И ПЯТИ-)АТОМНЫХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Общій очеркъ металлорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и сурьмы.

291. Фосфоръ, мышьякъ и сурьма—три элемента, составляющіе съ азотомъ одну естественную группу—даютъ и металлорганическія соединенія, отвѣчающія аминамъ и ихъ производнымъ. Какъ и въ другихъ соединеніяхъ, наибольшее сходство съ азотомъ замѣчается здѣсь у фосфора, а съ другой стороны, металлорганическія соединенія мышьяка весьма сходны съ такими же соединеніями сурьмы. Хотя всѣ три элемента, о которыхъ идетъ рѣчь, способны соединяться съ водородомъ, но до сихъ поръ однако же, ни для одного изъ нихъ, не получено тѣлъ амміакальнаго типа, заключающихъ водородъ, соотвѣтствующій амміакальному, т. е. такихъ, которые представляли бы аналоги первичныхъ и вторичныхъ аминовъ. Здѣсь извѣстны только *фосфины*, *арсины* и *стибины* третичные (R'_3P, R'_3As, R'_3Sb). — Изъ числа производныхъ аммонійнаго типа, для одного фосфора, получаются вещества содержащія водородъ соотвѣтствующій амміакальному: только фосфины способны соединяться съ галоидоводородными кислотами, производя соли третичныхъ *фосфоніевъ*, напр. R'_3PHCl, между

(*) Для мѣди (которая принадлежитъ къ числу двуатомныхъ металловъ и довольно аналогична съ ртутью) настоящихъ металлорганическихъ соединеній до сихъ поръ не извѣстно еще вовсе.

тѣмъ какъ для мышьяка и сурьмы образуются лишъ соли вполнѣ замѣщенныхъ *арсоніевъ* и *стибоніевъ* (*). Въ этихъ соляхъ, и въ происходящихъ отъ нихъ гидратахъ—напр $\left.\begin{matrix}R_4P\\H\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}R_4As\\H\end{matrix}\right\}O$ и проч. — сходство соединеній азота, фосфора и мышьяка достигаетъ высшей степени. Однако и тутъ уже, между азотомъ и фосфоромъ есть характеристичное различіе: гидраты вполнѣ замѣщенныхъ аммоніевъ, разлагаясь при нагрѣваніи, даютъ третичный аминъ, углеводородъ C_nH_{2n} и воду (ср. § 254)—а гидраты соотвѣтствующихъ фосфоніевъ производятъ такъ называемыя *окиси фосфиновъ*, отдѣляя предѣльный углеводородъ; напр.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4P\\H\end{matrix}\right\}O=(C_2H_5)_3PO+C_2H_6.$$

Въ самомъ дѣлѣ, способность фосфиновъ, арсиновъ и стибиновъ соединяться съ кислородомъ въ окись, дающую двойными разложеніями соли—,способность соединяться также съ сѣрою, съ двумя паями галоида—словомъ, играть роль металла—сближаетъ описываемыя металлорганическія соединенія съ такими же соединеніями другихъ элементовъ, и отличаетъ ихъ отъ производныхъ азота. Тоже самое дѣлаетъ, съ другой стороны, существованіе производныхъ, заключающихъ, напр., радикалы *арсендвумэфилъ (какодилъ)* $[(CH_3)_2As]'$ или ''' и *арсенмэфилъ* $[(CH_3)_2As]''$ или ᴵᵛ и существованіе, въ видѣ самостоятельной частицы, перваго изъ нихъ $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}$ также какъ и соотвѣтствующаго ему *фосфодвумэфила* $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2P\\(CH_3)_2P\end{matrix}\right\}$. Наконецъ, характеристична еще возможность полученія соединеній формулы R_5As, R_5Sb и возможность полученія мышьяковыхъ соединеній съ кислыми свойствами, напр.—одноосновной *арсено-двумэфиловой*

(*) Вмѣсто именъ—*эфилфосфоній*, *мэфилстибоній* и т. п., употребляютъ иногда также названія *фосфэфилій*, *стибмэфилій* и проч.

(*какодиловой*) кислоты $\left.\begin{matrix}[(CH_3)_2As]'''O\\H\end{matrix}\right\}O$ и двуосновной *арсено-мэфиловой* кислоты $\left.\begin{matrix}(CH_3As)^{IV}O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Способы образованія металлорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка, сурьмы.

292. Главные способы образованія металлорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и сурьмы заключаются 1) въ дѣйствіи, или на самый элементъ, или на соединеніе его съ извѣстнымъ металломъ, алкогольнаго іодангидрида, и 2) въ дѣйствіи цинкорганическаго соединенія на галоидное соединеніе элемента.

Въ реакціи іодистаго мэфила на фосфористый кальцій (P. Thénard) или на фосфористый натрій (Hofmann и Cahours) происходятъ: самовозгарающійся жидкій *фосфодимэфилъ*, также жидкій *тримэфилфосфинъ* и кристаллическій *іодистый тетрамэфилфосфоній*. Аналогъ послѣдняго вещества *іодистый тетрэфилфосфоній*, въ видѣ двойнаго кристаллическаго соединенія съ іодистымъ цинкомъ, получается также въ реакціи іодистаго эфила на фосфористый цинкъ (Cahours). Изъ этаго двойнаго соединенія, дѣйствіемъ щелочи, легко удалить цинкъ, а болѣе сильнымъ дѣйствіемъ — разложить самое соединеніе $(C_2H_5)_4PJ$, и выдѣлить изъ него *тріэфилфосфинъ* $(C_2H_5)_3P$. — Совершенно соотвѣтствующія реакціи имѣютъ мѣсто между алкогольными іодангидридами и мышьяковистымъ натріемъ (Landolt) или мышьяковистымъ цинкомъ (Cahours), между тѣмъ какъ дѣйствіе тѣхъ же галоидангидридовъ на свободный мышьякъ ведетъ къ образованію желтыхъ, кристаллическихъ двойныхъ соединеній формулы $R_4AsJ+AsJ_3$ (Cahours и Riche). — При дѣйствіи іодистаго мэфила или іодистаго эфила на соединеніе сурьмы съ каліемъ (Löwig и Schweizer) или съ натріемъ (Landolt) происходятъ тримэфил—или тріэфил-стибинъ, соединяющіеся съ избыткомъ галоидангидрида въ соль стибонія.

Цинкмэфилъ или цинкэфилъ сильно дѣйствуютъ на трехлористый фосфоръ или трехлористый мышьякъ, производя соединенія фосфиновъ или арсиновъ съ хлористымъ цинкомъ; напр.

$$2PCl_3+3[R_2Zn]=2R'_3P+3ZnCl_2.$$

Вліяніемъ ѣдкаго кали, изъ этихъ двойныхъ соединеній выдѣляются R_3P или R_3As (Hofmann и Cahours). Подобную же реакцію можно получить, дѣйствуя, вмѣсто трехлористаго фосфора, его хлорокисью (Pebal), при чемъ, вѣроятно, кислородъ хлорокиси отнимается цинкорганическимъ соединеніемъ.

Фосфорныя соединенія удобно получаются также при нагрѣваніи іодистаго эфила съ фосфоромъ (лучше—краснымъ) до 160°. Если къ образовавшейся бурой, кристаллической массѣ прибавить алкоголя, и снова нагрѣть до той же температуры, то, при перегонкѣ продукта, переходитъ сначала іодистый эфилъ, а потомъ (послѣ растворенія остатка и нейтрализаціи раствора) окись *тріэфилфосфина* (Carius). Интересно, что іодистый эфилъ, реагирующій здѣсь сначала, потомъ снова сполна возрождается (Carius):

$$4C_2H_5J + P_2 = (C_2H_5)_4PJ + PJ_3$$

и

$$[(C_2H_5)_4PJ + PJ_3] + 4C_2H_6O = (C_2H_5)_3PO + 4C_2H_5J + C_2H_6 + PH_3O_3.$$

Соединеніе $(C_2H_5)_4J + PJ_3$, реагируя съ $3C_2H_6O$ при обыкновенной температурѣ, даетъ $(C_2H_5)_4J + 3C_2H_5J + PH_3O_3$, но при нагрѣваніи, происходитъ разложеніе образовавшейся соли фосфонія:

$$(C_2H_5)_4PJ + C_2H_6O = (C_2H_5)_3PO + C_2H_5J + C_2H_6.$$

Мышьяковыя соединенія образуются еще при сухой перегонкѣ уксуснокислаго калія съ ангидридомъ мышьяковистой кислоты (бѣлымъ мышьякомъ As_2O_3) (*). Реакція эта даетъ начало окиси какодила (арсендимэфила)

(*) Этимъ способомъ получена была впервые Cadet'омъ въ 1760 г. смѣсь окиси какодила съ какодиломъ (*алкарзинъ*). Изслѣдованія Bunsen'а показали существованіе ряда производныхъ, происходящихъ изъ алкарзина, и заключающихъ радикалъ *какодилъ*. Первая догадка о присутствіи въ какодилѣ мэфила принадлежитъ Kolbe. Это присутствіе доказано потомъ работами Frankland'a, Cahours'a и Riche'a. Результаты, полученные Baeyer'омъ, окончательно уяснили отношенія этихъ веществъ.

$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}O$ съ примѣсью какодила $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}$. Примѣсь эта дѣлаетъ продуктъ самовоспламеняемымъ. Образованіе окиси какодила можетъ быть объяснено уравненіемъ:

$$4\left[\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\\K\end{matrix}\right. \left.\begin{matrix}\\ \\ \end{matrix}\right\}O\right]+As_2O_3=\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}O+2\left(\left.\begin{matrix}CO\\K_2\end{matrix}\right\}O_2\right)+2CO_2.$$

Отъ металлорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и сурьмы, содержащихъ то или другое количество алкогольныхъ радикаловъ въ составѣ, можно переходить, правильными превращеніями, къ соединеніямъ съ меньшимъ или бо̀льшимъ количествомъ радикаловъ. Уменьшеніе достигается вообще тѣмъ, что производныя трехатомнаго типа могутъ соединяться съ галоидами, переходя въ соединенія пяти-атомнаго типа, а эти послѣднія, распадаясь при нагрѣваніи, отдаютъ пай радикала вмѣстѣ съ паемъ галоида, въ видѣ алкогольнаго галоидангидрида; напр.

$$R_4AsJ=R_3As+RJ$$

$$R_3As+J_2=R_3AsJ_2, \text{ а } R_3AsJ_2=R_2AsJ+RJ$$

или напр.

$R_2AsCl+Cl_2=R_2AsCl_3$, а $R_2AsCl_3=RAsCl_2+RCl$ и т. д.

Такимъ образомъ, если нагрѣваніе происходитъ съ избыткомъ іода, то получается наконецъ AsJ_3.

На оборотъ, дѣйствіе цинкорганическихъ соединеній на іодистыя производныя увеличиваетъ число алкогольныхъ радикаловъ въ частицѣ; напр.

$2(R_4SbJ)+\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}Zn=2(R_5Sb)+ZnJ_2$ (Cahours, Buckton).

$2(R_2AsJ)+\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}Zn=2(R_3As)+ZnJ_2$ и проч.

Такія превращенія, очевидно, даютъ возможность полученія производныхъ смѣшанныхъ, заключающихъ раз-

личные алкогольные радикалы.—Другой способъ увеличенія числа алкогольныхъ радикаловъ въ частицѣ и, вмѣстѣ, полученія смѣшанныхъ производныхъ—основывается на способности веществъ трехатомнаго типа соединяться съ алкогольными галоидангидридами; напр.

$$(C_2H_5)_3As + CH_3J = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ CH_3\end{matrix}\right\} AsJ$$

или

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\ (CH_3)_2As\end{matrix}\right\} + 2C_5H_{11}J = (CH_3)_2AsJ + \left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ (C_5H_{11})_2\end{matrix}\right\} AsJ \text{(ср.§286).}$$

Свойства и отношенія металлорганическихъ соединеній фосфора, мышьяка и сурьмы.

293. Частицы, заключающія только алкогольные радикалы въ соединеніи съ фосфоромъ, мышьякомъ или сурьмою, вообще представляютъ тяжелыя, маслообразныя, сильно и непріятно пахнущія жидкости. Тѣла формы R_5As, R_5Sb весьма мало извѣстны, и, кажется, нелетучи безъ разложенія, а R_3P, R_3As, R_3Sb — всѣ способны перегоняться: *тріэфилосфинъ* кипитъ при 127°,5. *тримэфиларсинъ*—при 120°, *тріэфилстибинъ*—около 158°. Всѣ послѣднія вещества характеризуются своимъ стремленіемъ къ соединенію съ кислородомъ, сѣрою и галоидами, съ которыми и получаются напр.: $(C_2H_5)_3PO$ — бѣлое, кристаллическое, легко-растворимое тѣло, перегоняющееся около 240°, — $(C_2H_5)_3PS$ — также кристаллическое вещество, плавящееся при 94,— $(C_2H_5)_3SbO$—аморфное, тягучее некристаллическое тѣло,—$(C_2H_5)_3SbCl_2$—жидкость,—$(C_2H_5)_3AsO$—маслообразное тѣло способное перегоняться, — $(C_2H_5)_3AsS$ — легко растворимые кристаллы, разлагающіеся при нагрѣваніи и проч. и проч.—Упомянутая способность къ прямому соединенію съ кислородомъ доходитъ у стибиновъ до самовоспламеняемости, между тѣмъ какъ фосфины и арсины быстро окисляются на воздухѣ не загораясь, но съ кислородомъ могутъ производить вспышку. По своимъ превращеніямъ, всѣ упомянутыя производныя совершенно аналогичны съ металлическими: окиси, съ сѣроводородомъ, даютъ сѣрнистыя соединенія, съ кислородными кислотами—соли, съ галоидоводородными кислотами—гало-

идныя производныя; эти же послѣднія, дѣйствіемъ окиси серебра, могутъ быть снова превращаемы въ окиси и проч. Соединенія фосфиновъ съ галоидводородными кислотами и съ алкогольными галоидангидридами—и соединенія арсиновъ и стибиновъ съ тѣми же галоидангидридами (ср. § 291) (соли фосфоніевъ, арсоніевъ и стибоніевъ) вообще нелетучи и кристалличны, а гидраты, получаемые изъ солей R_4(Р или As или Sb)J, дѣйствіемъ влажной окиси серебра, уподобляются ѣдкимъ щелочамъ, наравнѣ съ гидратами тетраммоніевъ. Іодистые, вполнѣ замѣщенные арсоніи, подобно такимъ же аммоніямъ, могутъ, съ избыткомъ іода, образовать (Cahours) кристаллическіе поли-іодиды формулы R_4AsJ_3 (ср § 254).

Сходство фосфиновъ и ихъ аналоговъ съ аминами выражается и во множествѣ другихъ случаевъ; они—и въ особенности, фосфины—вообще могутъ замѣнять амины почти во всѣхъ реакціяхъ. Къ самомъ дѣлѣ, не мало общихъ отношеній аминовъ—преимущественно многоатомныхъ — разъяснены были изслѣдованіями Hofmann'a при употребленіи тримэфил—и тріэфилфосфина, отличающихся энергіею своего дѣйствія. Такъ какъ переходы отъ моноаминовъ къ діаминамъ и т. п. могутъ быть постепенны (ср. § 256), то получаемы были и соединенія, заключающія азотъ и фосфоръ, или фосфоръ и мышьякъ вмѣстѣ. Сюда относятся производныя такъ называемыхъ *фосфарсоніевъ*, *фосфаммоніевъ* и т. п.

Еще большею соединяемостью, чѣмъ фосфины и проч., отличаются *фосфодимэфилъ* и *какодилъ*. Оба они быстро воспламеняются на воздухѣ. Какодилъ – жидкость, имѣющая сильный, характеристичный, чрезвычайно непріятный запахъ—кипитъ при 170°. Онъ выдѣляется въ чистомъ видѣ, дѣйствіемъ нѣкоторыхъ металловъ, изъ своихъ галоидныхъ соединеній или изъ сѣрнистаго соединенія (Bunsen). Жидкая, не загорающаяся на воздухѣ *окись какодила* можетъ быть приготовлена вліяніемъ ѣдкаго кали на *хлористый какодилъ*—тоже жидкость, кипящую около 100°, обладающую ѣдкимъ запахомъ и получаемую дѣйствіемъ соляной кислоты на алкарзинъ. Изъ алкарзина же, вліяніемъ сѣроводорода, можетъ быть приготовленъ *сѣрнистый какодилъ* — трудно-

летучее, жидкое соединеніе. Послѣднее тѣло, съ сѣрою, производитъ *двусѣрнистый какодилъ* $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\right\}S_2$ (представляющій, быть можетъ, тіо-какодилокислый какодилъ $\left(\left.\begin{matrix}[(CH_3)_2AsJ]''S)'\\ [(CH_3)_2As]'\end{matrix}\right\}S\right)$ — кристаллическое вещество, плавящееся около 50°. — Извѣстенъ также *ціанистый какодилъ*—кристаллическое, летучее, чрезвычайно-ядовитое тѣло.

Дѣйствіе окисляющихъ веществъ на алкарзинъ (всего лучше—окиси ртути подъ водою) ведетъ къ образованію кристаллической, нелетучей и почти неядовитой *какодиловой кислоты* (*алкаргена*), $\left.\begin{matrix}[(CH_3)_2AsO]'\\ H\end{matrix}\right\}O$, изъ которой, присоединеніемъ соляной кислоты, можетъ происходить родъ монохлоргидрина $\left.\begin{matrix}[(C_2H_3)_2AsCl]''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Хлористый какодилъ, соединяясь съ хлоромъ, производитъ *трехлористый какодилъ*—кристаллы, легко разлагающіеся при нагрѣваніи (см. пред. §) съ образованіемъ жидкаго *двухлористаго арсенмэфила* $(CH_3As)Cl_2$ (Baeyer), одареннаго чрезвычайно ѣдкимъ запахомъ. Изъ этаго послѣдняго тѣла, двойными разложеніями, получаются новыя производныя, напр.—окись $(CH_3As)O$ и (дѣйствіемъ окиси серебра) кислота $\left.\begin{matrix}[(CH_3)As]^{IV}O\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Соединеніемъ хлористаго арсенмэфила съ хлоромъ образуется четыреххлористое производное $(CH_3As)Cl_4$, способное существовать только при низкой температурѣ.

Совершенно соотвѣтствующій рядъ производныхъ получается для мышьяка съ эфиломъ, а съ другой стороны, существуютъ и сурьмяныя производныя, отвѣчающія какодильнымъ (Landolt). Стоитъ еще замѣтить найденныя для сурьмы (Merck, Strecker), такъ-называемыя оксигалоидныя соединенія, получаемыя дѣйствіемъ окиси стибина на его галоидныя производныя:

$$[(C_2H_5)_3SbO + (C_2H_5)_3SbJ_2] = (\text{вѣроятно}) \left.\begin{matrix}[(C_2H_5)_3SbJ]'\\ [(C_2H_5)_3SbJ]'\end{matrix}\right\}O.$$

Наконецъ, особаго рода соединенія происходятъ изъ

фосфиновъ, арсиновъ и стибиновъ при дѣйствіи на нихъ хлористой платины и хлористаго золота (Hofmann). Вещества эти представляютъ хлористые фосфоніи, арсоніи и стибоніи, въ которыхъ, вмѣсто четвертаго пая алкогольнаго радикала, находятся золота и платина. Кромѣ того, изъ хлористаго какодила съ хлористой платиной можетъ образоваться соединеніе $2[(CH_3)_2AsCl]+PtCl_4$, превращающееся, при кипяченіи съ водою (Bunsen), въ хлористое соединеніе особаго радикала (*какоплатила*), представляющаго, по видимому, какодилъ, у котораго часть водорода въ мэфилѣ замѣщена платиной.

Металлорганическія соединенія висмута, бора, алюминія.

294. Металлорганическія соединенія висмута уклоняются по своимъ свойствамъ отъ соединеній мышьяка и сурьмы. Здѣсь извѣстенъ только *тріэфилбисмутинъ* $(C_2H_5)_3Bi$, получаемый дѣйствіемъ іодистаго эфила на сплавъ висмута съ каліемъ (Löwig и Schweizer),—отличающійся нелетучестью и разлагающійся при 150° со взрывомъ, но способный перегоняться съ водою безъ разложенія. На воздухѣ онъ восламеняется самъ собою. Висмутовыя соединенія пяти-атомнаго типа почти не извѣстны: тріэфилбисмутинъ, при дѣйствіи кислорода, не даетъ окиси, а разлагается; съ сѣроводородомъ и водою получается однакоже изъ него двойное соединеніе сѣрнистаго висмута съ $(C_2H_5)_3BiS$. — Если прибавлять тріэфилбисмутинъ къ раствору сулемы (но не наоборотъ), то происходятъ хлористый меркурэфилъ и *двухлористый висмутэфилъ* $(C_2H_5)BiCl_2$. Отъ этаго соединенія, дѣйствіемъ іодистаго калія, можно перейти къ соотвѣтствующему іодистому (желтому, кристаллическому) производному, а двойными разложеніями съ другими веществами — получить нѣкоторыя другія производныя, вообще отличающіяся непостоянстомъ.

Также уклоняются отъ всѣхъ предыдущихъ металлорганическія соединенія бора — *бортріэфилъ* $(C_2H_5)_3B$ и *бортримэфилъ* $(CH_3)_3B$ (Frankland).—Оба они получаются интереснымъ двойнымъ разложеніемъ борнокислаго эфила съ цинкорганическими соединеніями; напр.:

$$2\left[\begin{matrix}B'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3\Big]+3\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn\Big]=2[(CH_3)_3B]+3\left[\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\Zn\end{matrix}\right\}O_2\Big]$$

Бортримэфилъ газообразенъ и переходитъ въ капельный видъ при $+10^0$, только подъ тремя атмосферами давленія, а бортріэфилъ представляетъ безцвѣтную, легкоподвижную жидкость, кипящую около 96^0. Оба они отличаются сильнымъ, ѣдкимъ запахомъ, зависящимъ, по видимому, отъ продуктовъ образуемыхъ окисленіемъ; на воздухѣ загораются сами собою и горятъ яркимъ зеленымъ пламенемъ, выдѣляя огромное количество хлопчатой копоти (быть можетъ—размельченнаго бора).—Оба вещества имѣютъ способность легко соединяться съ частицей амміака, и кислотами снова выдѣляются изъ этихъ соединеній. Амміакальное соединеніе бортріэфила жидко, и не перегоняется безъ разложенія подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ, а соединеніе бортримэфила можетъ быть получено въ видѣ легко-возгоняющихся кристалловъ, паръ которыхъ обладаетъ ненормальной плотностью ($(CH_3)_3B,NH_3 =$ не 2-мъ, а 4-мъ объемамъ). Водою, борэфилъ и бормэфилъ почти не измѣняются. Съ крѣпкой хлороводородной кислотой получается, изъ перваго, производное $(C_2H_5)_2BCl$, при чемъ выдѣляется C_2H_6. При медленномъ окисленіи бортріэфила, происходитъ тѣло $\left.\begin{matrix}[(C_2H_5)B]''\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ — жидкость, способная перегоняться и легко разлагающаяся водою съ образованіемъ алкоголя и кристаллическаго, летучаго, гидратнаго производнаго — $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)B\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Безъ сомнѣнія, возможно также существованіе (еще неполученныхъ) продукта окисленія $\left.\begin{matrix}[(C_2H_5)_2B]'\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ и соотвѣтствующаго ему гидрата.

Къ металлорганическимъ соединеніямъ элементовъ трехатомныхъ, по видимому, должны быть причислены *алюминій-эфилъ* $(C_2H_5)_3Al$ и *алюминій-мэфилъ* $(CH_3)_3Al$. По крайней мѣрѣ, по удѣльному вѣсу пара, найдены для нихъ приведенныя здѣсь частичныя формулы (Buckton и Odling). (*) Соединенія эти образуются и при

(*) Пайная теплоемкость (ср. § 90) глинія также заставляетъ считать его пай трехатомнымъ ($Al'''=27,5$), но по опредѣленію плот-

дѣйствіи іодангидридовъ на глиній, но въ чистомъ видѣ получаются нагрѣваніемъ размельченнаго глинія съ меркурорганическими соединеніями. Алюминій-эфилъ и алюминій-мэфилъ оба представляютъ жидкости, способныя самовозгораться на воздухѣ, и сгорать съ выдѣленіемъ глинозема въ видѣ густаго дыма. Первый изъ нихъ кипитъ при 194°, второй—при 130°, и величина разности ихъ точекъ кипѣнія ($64=3\times21^1/_3$) (ср. § 89) тоже, по видимому, говоритъ въ пользу формулы R'_3Al.

Бериллій (глицій) даетъ, какъ кажется, металлорганическія соединенія, соотвѣтствующіе алюминіевымъ (*).

Группа 3-я. МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ ЧЕТЫРЕХАТОМНЫХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Металлорганическія соединенія олова и свинца.

295. Болѣе другихъ изучены металлорганическія соединенія олова, заключающія эфилъ и мэфилъ. Для нихъ вообще повторяются тѣже отношенія, какія описаны выше у металлорганическихъ соединеній мышьяка и его аналоговъ. Здѣсь, какъ и тамъ, извѣстны: непредѣльныя соединенія *станндіэфилъ* и *станндимэфилъ* R'_2Sn и предѣльныя—*станнтетрэфилъ* и *станнтетрамэфилъ* R_4Sn. Первыя относятся ко вторымъ, какъ R'_3As къ R'_5As. Кромѣ того, существуютъ, въ видѣ отдѣльныхъ удвоенныхъ частицъ, *станнтріэфилъ* и *станнтримэфилъ* $\left.\begin{matrix}R'_3Sn\\R'_3Sn\end{matrix}\right\}$, которые, по отношенію къ станнтетрэфилу и станнтетрамэфилу, будутъ тоже, что какодилъ—по отношенію къ тримэфиларсину. Этимъ отношеніямъ совершенно отвѣчаютъ и превращенія описываемыхъ веществъ, и образованіе ихъ различныхъ производныхъ. Предѣльныя производныя олова, не вступая въ прямое соединеніе, могутъ однакоже, двойными разложеніями,

---

ности пара найдена (Saint-Claire-Deville), для хлористаго глинія, частичная величина $AlCl_6(Al^{vi}=55)$.

(*) Металлорганическія соединенія желѣза (которое, впрочемъ, въ окисномъ состояніи, быть можетъ, шести-атомно) до сихъ поръ не удалось получить (ср. § 289).

напр. съ галоидами или галоидоводородными кислотами— терять радикалъ, или въ видѣ алкогольнаго галоидангидрида, или въ видѣ предѣльнаго углеводорода, и принимать вмѣсто него галоидъ. Непредѣльныя станноргавическія вещества также способны къ такому обмѣну радикаловъ, но въ то же время они легко входятъ и въ прямое соединенiе. До сихъ поръ однако же не получено съ достовѣрностью, ни остатка $(R'Sn)'$ или $'''$ въ отдѣльномъ видѣ (съ удвоенной формулой), ни его производныхъ, которыя, какъ напр. $R'SnJ$, $R'SnJ_3$, казалось бы, должны существовать.—Реакцiи, обратныя потери радикала изъ частицы, здѣсь тоже происходятъ, при дѣйствiи цинкорганическихъ соединенiй на iодистыя производныя, и при помощи ихъ именно получены предѣльныя соединенiя простыя и смѣшанныя:

$(C_2H_5)_3SnJ$ съ цинкмэфиломъ даетъ $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Sn$ (кипитъ при 163°)

$(CH_3)_3SnJ$ съ цинкэфиломъ — $\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Sn$ (— около 127°)

а

$(C_2H_5)_2SnJ_2$ съ цинкмэфиломъ — $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}Sn$ (— около 145°).

Способъ образованiя iодистыхъ станнорганическихъ производныхъ—а также непредѣльныхъ соединенiй R''_2Sn и $(R'_3Sn)_2$—основывается на дѣйствiи алкогольныхъ iодангидридовъ на олово или, лучше—на сплавъ его съ натрiемъ (Löwig, Frankland, Cahours и Riche, Buckton). При употребленiи сплава, реакцiя происходитъ уже безъ нагрѣванiя, и чѣмъ больше въ сплавѣ натрiя, тѣмъ бѣднѣе iодомъ образующiяся вещества: iодистый эфилъ съ чистымъ оловомъ даетъ почти исключительно $(C_2H_5)_2SnJ_2$; тоже—и при маломъ количествѣ натрiя, при увеличенiи же количества натрiя происходитъ еще $(C_2H_5)_3SnJ$, и притомъ—тѣмъ въ большемъ количествѣ, чѣмъ больше натрiя; наконецъ, со сплавомъ заключающимъ 1 ч. натрiя на 4 ч. олова, происходятъ преимущественно R_2Sn и $(R_3Sn)_2$. Дѣйствiемъ цинкорганическихъ соединенiй на хлористое олово также могутъ быть получены металлорганическiя соединенiя этаго металла.

Станнорганическія вещества, заключающія только алкогольные радикалы и олово въ своемъ составѣ, представляютъ вообще жидкія маслообразныя тѣла: станнтетрэфилъ, почти не имѣющій запаха, кипитъ при 180°, станнтріэфилъ—около 140°, станидіэфилъ распадается при нагрѣваніи на олово и станнтетрэфилъ. Мэфильныя соединенія, соотвѣтствующія двумъ первымъ, обладаютъ болѣе низкой точкой кипѣнія.—Всѣ эти соединенія не разлагаются водою и не воспламеняются на воздухѣ, но зажженныя сгораютъ, выдѣляя окись олова въ видѣ густаго бѣлаго дыма. Вещества формулъ R_2Sn и $\left.\begin{matrix}R_3Sn\\R_3Sn\end{matrix}\right\}$ вступаютъ однако же легко въ соединеніе съ кислородомъ и галоидами. Галоидныя производныя формулы R_3Sn(Clили Brили J) представляютъ летучія маслообразныя жидкости, одаренныя сильнымъ ѣдкимъ запахомъ и способностью входить въ соединеніе съ аміакомъ и аминами, образуя кристаллическія соединенія нашатырнаго типа, напр. $\left.\begin{matrix}(R_3Sn)'\\H_3\end{matrix}\right\}NJ$.

Галоидныя производныя формулы R_2Sn(Clили Brили J)$_2$ тверды, кристаллизуются, легко плавятся и тоже способны перегоняться безъ разложенія. Замѣчательно, что изъ нихъ, совершенно аналогично выдѣленію металловъ, можно осаждать, дѣйствіемъ цинка (Frankland), маслообразный радикалъ R_2Sn. Щелочами могутъ быть выдѣлены изъ галоидныхъ соединеній окиси: при дѣйствіи калійнаго щелока на $(C_2H_5)_3SnJ$ происходитъ кристаллическій плавкій гидратъ, вѣроятно— $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn\\H\end{matrix}\right\}O$, который, при продолжительномъ нагрѣваніи, отдаетъ воду, производя маслообразную окись $[(C_2H_5)_3Sn]_2O$, съ водою опять легко превращающуюся въ гидратъ. Окись станндіэфила $(C_2H_5)_2SnO$ представляетъ бѣлое порошковатое вещество. Двойнымъ разложеніемъ съ кислотами, изъ окисей легко получаются соли, вообще способныя кристаллизоваться, а съ сѣроводородомъ можно получить сѣрнистыя соединенія. Соли могутъ также получаться иногда двойными разложеніями галоидныхъ соединеній: дѣйствуя напр. іодистымъ станнтріэфиломъ на ціано-

кислое серебро, получаютъ ціанокислый станнтріэфилъ, который, съ амміакомъ и аминами, способенъ производить особыя мочевины, содержащія металлорганическій радикалъ:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ [(C_2H_5)_3Sn]' \end{matrix}\right\} O + H_3N = \left.\begin{matrix} CO \\ (C_2H_5)_3Sn \\ H_3 \end{matrix}\right| N_2.$$

Амильныя соединенія олова тоже приготовлены, но изслѣдованы мало (Grimm). Если вѣрны наблюденія, то здѣсь получены и соединенія радикала $(C_5H_{11}Sn)'$ или $'''$.

Для свинца $(Pb^{IV}=207)$ приготовлены только эфильное, мэфильное и амильное соединенія формулы R_4Pb, и эфильное соединеніе формулы $\left.\begin{matrix} R_3Pb \\ R_3Pb \end{matrix}\right\}$, а также—производныя этаго послѣдняго, напр R_3PbJ и проч. Вообще здѣсь повторяются тѣ же отношенія, какъ и у соединеній олова. *Плумбтріэфилъ* получается (Löwig) дѣйствіемъ іодистаго эфила на сплавъ свинца съ натріемъ, и представляетъ жидкое вещество, не перегоняющееся безъ разложенія. Предѣльныя соединенія R_4Pb могутъ образоваться въ той же реакціи, если количество натрія въ сплавѣ значительно, но всего легче они происходятъ дѣйствіемъ цинкорганическихъ соединеній на хлористый свинецъ (Buckton). Реакція эта имѣетъ ту интересную особенность, что сопровождается выдѣленіемъ металлическаго свинца:

$$2PbCl_2 + 2(R_2Zn) = R_4Pb + 2ZnCl_2 + Pb$$

Предѣльныя тѣла эти представляютъ тяжелыя безцвѣтныя жидкости, одаренныя особымъ слабымъ запахомъ, неизмѣняемыя водою и воздухомъ, но при зажиганіи легко сгорающія характеристичнымъ оранжевымъ пламенемъ съ голубой окраиной, и выдѣляющія при этомъ окись свинца. *Плумбтетрэфилъ* кипитъ около 200° (Buckton), но приэтомъ отчасти разлагается; *плумбтетрамэфилъ* перегоняется безъ разложенія при 110°; удѣльный вѣсъ его пара отвѣчаетъ частичной формулѣ $(CH_3)_4Pb$ (Бутлеровъ). Пары этихъ веществъ, при быс-

тромъ и сильномъ нагрѣваніи, могутъ разлагаться со взрывомъ, выдѣляя металлическій свинецъ. Галоидныя и соляныя соединенія радикаловъ $(R_3Pb)'$, а также и гидратныя ихъ соединенія $\left.\begin{matrix}R_3Pb\\H\end{matrix}\right\}O$, одаренныя щелочными свойствами, получаются тѣми же реакціями, какъ и соотвѣтствующія соединенія олова. Всѣ эти производныя вообще кристалличны.

Четырехатомному типу отвѣчаютъ также, по наблюденіямъ Riche'а, металлорганическія производныя вольфрама.

Металлорганическія соединенія кремнія.

296. Металлорганическія соединенія кремнія $(Si^{IV}=28)$ представляютъ значительный интересъ по своимъ особенностямъ (ср. § 287), но изслѣдованы еще очень мало (Friedel и Crafts). Здѣсь извѣстны только *силицій-тетрэфилъ* $(C_2H_5)_4Si$ и *силицій-тетрамэфилъ* $(CH_3)_4Si$. Принимая во вниманіе аналогію пая кремнія съ паемъ углерода, вещества эти можно естественно сопоставить съ извѣстными видоизмѣненіями предѣльныхъ углеводородовъ, а именно:

$$C_5H_{12}=C(CH_3)_4 \text{ и } (C_4Si)H_{12}=Si(CH_3)_4$$

$$C_9H_{20}=C(C_2H_5)_4 \text{ и } (C_8Si)H_{20}=Si(C_2H_5)_4.$$

Оба тѣла получаются двойнымъ разложеніемъ цинкорганическихъ соединеній съ хлористымъ кремніемъ— разложеніемъ происходящимъ довольно трудно: для реакціи съ цинкэфиломъ нужно нагрѣвать до 160°, а для реакціи съ цинкмэфиломъ до 206°. Полученныя производныя представляютъ безцвѣтныя жидкости менѣе плотныя чѣмъ вода и не измѣняемыя ни ею, ни, даже, бо́льшею частію сильныхъ химическихъ дѣятелей: ѣдкое кали на нихъ не дѣйствуетъ, дымящаяся азотная кислота дѣйствуетъ трудно и только при сильномъ и продолжительномъ нагрѣваніи. Силицій-мэфилъ кипитъ около 30°, а силицій-эфилъ около 150°. Зажженные, оба они способны горѣть свѣтящимъ пламенемъ, отдѣляя кремнеземъ въ видѣ бѣлаго дыма.

При самомъ приготовленіи силицій-эфила и, также,

при нѣкоторыхъ другихъ условіяхъ, можетъ быть получена жидкая окись $[(C_2H_5)_3Si]_2O$; но особенный интересъ представляетъ превращеніе силицій-эѳила дѣйствіемъ хлора. Вмѣсто того, чтобы элиминировать эѳилъ въ видѣ хлористаго эѳила, какъ это бываетъ съ другими металлорганическими веществами, галоидъ этотъ замѣщаетъ въ силицій-эѳилѣ водородъ т. е. дѣйствуетъ на него совершенно также, какъ на углеводороды. Одно-хлоренный продуктъ $C_8SiH_{19}Cl$, при нагрѣваніи съ уксуснокислымъ каліемъ и алкоголемъ, можетъ давать сложный уксусный эфиръ $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ (C_8SiH_{19})' \end{matrix}\right\} O$—жидкость, кипящую около 210°. Дѣйствіемъ ѣдкаго кали, этотъ эфиръ превращается въ *силико-нонильный* алкоголь $\left.\begin{matrix} C_8SiH_{19} \\ H \end{matrix}\right\} O$ — аналогъ опредѣленнаго видоизмѣненія нониловаго алкоголя.—Безъ сомнѣнія, подобнымъ же образомъ, будетъ содержаться и силицій-мэѳилъ.

Ясно, что алкоголь, долженствующій получиться изъ силицій-меѳила (*силико-амильный*), будетъ аналогомъ того первичнаго псейдоамильнаго алкоголя, радикалъ котораго представляетъ трехмэѳилированный эѳилъ или— что все равно — мэѳилъ, гдѣ пай водорода замѣщенъ радикаломъ тримэѳил-карбинола (см. § 129 формула 4-я и ср. § 132):

силико-амильный алкоголь.	одинъ изъ первичныхъ псейдоамильныхъ алкоголей.
$\left.\begin{matrix} CH_2[Si(CH_3)_3] \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} CH_2[C(CH_3)_3] \\ H \end{matrix}\right\} O$

Что касается до силико-нонильнаго алкоголя, то для замѣщенія дающаго ему начало, мыслимы два случая; въ одномъ предположеніи, силико-нонильный алкоголь долженъ быть первичнымъ—,въ другомъ—вторичнымъ алкоголемъ:

$$Si\left[\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\right]_4 - H + (HO)' = \left\{\begin{matrix} CH_2[Si(C_2H_5)_3] \\ CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \quad \text{или} = CH\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ [Si(C_2H_5)_3]' \\ O \end{matrix}\right. \atop H\}$$

Изученіе продуктовъ окисленія силико-нонильнаго алкоголя, конечно, поможетъ разрѣшить этотъ вопросъ.

Какъ не мало извѣстно фактовъ, относящихся къ металлорганическимъ соединеніямъ кремнія, но они съ достаточной ясностью показываютъ возможность образованія безчисленнаго множества тѣлъ, аналогичныхъ съ извѣстными органическими веществами,—тѣлъ, въ которыхъ углеродъ будетъ замѣненъ болѣе или менѣе кремніемъ.

Группа 4-я. МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ ТЕЛЛУРА, СЕЛЕНА И СѢРЫ.

Общая характеристика органическихъ соединеній сѣры, селена и теллура.

297. Сѣра и селенъ, по характеру тѣхъ соединеній своихъ, гдѣ они дѣйствуютъ двумя единицами сродства,— и по способности связывать въ этихъ соединеніяхъ не только два углеводородныхъ радикала, но также водородъ и радикалъ (въ сульфгидратахъ и соотвѣтствующихъ имъ селенгидратахъ)—приближаются, до нѣкоторой степени, къ кислороду. По сходству своему съ селеномъ, въ одну группу съ нимъ и сѣрою становится и теллуръ, хотя для него не извѣстно еще производныхъ отвѣчающихъ сульфгидратамъ, точно также какъ напр. неизвѣстно арсиновъ, содержащихъ водородъ непосредственно-связанный съ мышьякомъ. Но сверхъ соединеній двуатомнаго типа, для теллура, селена и сѣры, существуютъ ряды производныхъ, гдѣ элементы эти являются четырехатомными. Въ этихъ производныхъ, группы состоящія изъ углеводородныхъ радикаловъ и одного изъ элементовъ, о которыхъ идетъ рѣчь, могутъ играть ту же металлоподобную роль, какая принадлежитъ металлорганическимъ группамъ другихъ элементовъ. Таковы, въ самомъ дѣлѣ, производныя сѣры, содержащія радикалъ $(R'_3S^{IV})'$ вполнѣ аналогичный радикаламъ $(R'_3Sn)'$ и $(R'_3Pb)'$. Но въ тоже время, шестиатомность сѣры, селена и теллура придаетъ особый характеръ ихъ соединеніямъ съ формулой R'_2Te, R'_2Se и R'_2S. Вещества эти, будучи частицами самостоятельно-существующими (какъ напр. сѣрнистый эфилъ и его

аналоги), вмѣстѣ съ тѣмъ являются, подобно (R'As), радикалами двуатомными или четырехатомными: они могутъ соединяться, то съ двумя паями галоидовъ, то съ паемъ кислорода, а образующіеся окислы оказываются способными, подобно амміаку и его аналогамъ, къ прямому соединенію съ кислотами.

Всѣ эти отношенія придаютъ металлорганическимъ производнымъ сѣры, селена и теллура извѣстную своеобразность, позволяя однакоже сравнивать ихъ, съ одной стороны, съ производными олова и свинца, съ другой—съ фосфинами и проч. Въ самомъ дѣлѣ:

$R_2Sn+Cl_2=R_2SnCl_2$ точно также и $R_2Te+Cl_2=R_2TeCl_2$

или

$$R_2Sn+O=R_2SnO \text{ также и } R_2Te+O=R_2TeO,$$

но R_2SnO съ азотной кислотой подвергается двойному разложенію, производя $(R_2Sn)''N_2O_6$, а R_2TeO соединяется съ нею прямо, также какъ соединился бы фосфинъ и образуетъ $\left[\begin{matrix}R_2\\H\end{matrix}\right\} Te^{VI}O\Big]'NO_3$.

Металлоподобное содержаніе такихъ группъ, заключающихъ два алкогольныхъ радикала въ составѣ, и окисловъ этихъ группъ, всего яснѣе выражается у соединеній теллуристыхъ, и производныя этаго рода извѣстны наиболѣе для теллура. На оборотъ, производныя группъ, содержащихъ три одноатомныхъ алкогольныхъ радикала, извѣстны достаточно лишъ для одной сѣры, хотя возможны также для селена и для теллура.—Замѣчательно, что существуютъ аналоги сѣрнистыхъ группъ $(R_3S)'$ съ многоатомными алкогольными радикалами въ составѣ,—явленіе, соотвѣтствующаго которому еще не открыто въ металлорганическихъ производныхъ другихъ элементовъ.

Далѣе, для сѣры особенно характеристично существованіе такихъ органическихъ производныхъ, гдѣ пай ея, дѣйствующій шестью единицами сродства и связанный съ органической группой, соединенъ еще непосредственно съ двумя паями кислорода. Вещества этаго раз-

ряда называются вообще *сульфосоединеніями* (*); когда же окисленный пай сѣры присоединяетъ водяной остатокъ, то этотъ послѣдній придаетъ частицѣ рѣзко-кислый характеръ и происходящія тѣла получаютъ имя *сульфокислотъ.* Нѣкоторымъ, хотя немногимъ, изъ числа сульфокислотъ отвѣчаютъ кислоты, содержащія менѣе-окисленную сѣру—$(SO)''$, вмѣсто $(SO_2)''$. Пай сѣры является въ такихъ кислотахъ дѣйствующимъ 4-мя единицами сродства, и кислоты эти становятся къ сѣрнистому ангидриду $S^{IV}O_2$ въ то же отношеніе какъ сульфокислоты—къ ангидриду сѣрному $S^{VI}O_3$.

Между металлорганическими производными другихъ элементовъ, открыто еще весьма мало веществъ кислыхъ, однакоже напр. какодиловая кислота можетъ разсматриваться какъ тѣло до извѣстной степени аналогичное сульфокислотамъ:

какодиловая кислота.	сульфо-мефиловая кислота.
$\left.\begin{matrix}([(CH_3)_2As^{V}]'''O)\\ H\end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix}[(CH_3S^{VI})^{V}O_2]\\ H\end{matrix}\right\} O$

Но еще ближе могутъ быть сопоставлены сульфосоединенія со всѣми тѣми органическими тѣлами, которыя заключаютъ окисленный уголь $(CO)''$. Въ самомъ дѣлѣ, роль группы $(SO_2)''$ вполнѣ соотвѣтствуетъ роли окисленнаго угля, и притомъ, сульфосоединенія почти столько-же разнообразны, какъ и соединенія съ группой CO въ составѣ. Разнообразіе это, какъ въ сульфосоединеніяхъ, такъ и въ частицахъ съ окисленнымъ углемъ, зависитъ отъ разнообразія тѣхъ органическихъ группъ, съ которыми связаны окисленные паи угля или сѣры. Такое разнообразіе представляется нынѣ характеристичнымъ для органическихъ сѣрнистыхъ соединеній и отличающимъ ихъ отъ металлорганическихъ производныхъ другихъ элементовъ. — Въ составѣ этихъ послѣднихъ (за исключеніемъ кремнесодержащаго алкоголя) встрѣчаются неизмѣненные радикалы одноатомныхъ алкоголей,

(*) Для селена тоже существуютъ подобныя производныя, но они извѣстны весьма мало.

между тѣмъ какъ органическія группы, соединенныя съ сѣрой въ сульфосоединеніяхъ могутъ обладать атомностью больше единицы, — могутъ содержать и кислородъ, и галоиды, и водяные или амміакальные остатки,—могутъ, наконецъ, быть нецѣльными и проч.—Весьма вѣроятно, что впослѣдствіи подобныя явленія будутъ открыты для производныхъ кремнистыхъ, и—быть можетъ даже— для металлорганическихъ производныхъ нѣкоторыхъ другихъ элементовъ, но въ настоящее время, если эти производныя и могутъ быть до нѣкоторой степени сравниваемы, напр., съ углеводородами, то все-же случаи аналогіи тутъ далеко не такъ многочисленны, близки и фактичны, какъ между сульфо-соединеніями и органическими веществами, заключающими окисленный уголь. Для поясненія сказаннаго, достаточно слѣдующихъ примѣровъ:

$(CH_3)_4Sn$ и $(CH_3)_4Pb$	соотвѣтствуютъ видоизмѣненію углеводорода.	C_5H_{12},	имѣющему строеніе	$C(CH_3)_4$
$[(CH_3)_3Sn]_2$	соотвѣтствуетъ видоизмѣненію углеводорода	C_8H_{18}	имѣющему строеніе	$\begin{cases} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{cases}$
$(CH_3)_2Sn$	соотвѣтствуетъ видоизмѣненію пропилена	C_3H_6	имѣющему строеніе	$C(CH_3)_2$
$C(CH_3)_2$	соотвѣтствуеть видоизмѣненію окиси пропилена	C_3H_6O	имѣющему строеніе	$[C(CH_3)_2]O$

Случаи такого параллелизма, какъ видно, совсѣмъ немногочисленны и мало разнообразны, а между тѣмъ, для обнаруженія соотвѣтственности сульфосоединеній съ соединеніями углеродистыми содержащими кислородъ, могутъ быть указаны слѣдующіе случаи, весьма разнообразные, но еще далеко неисчерпывающіе предмета:

сульфо-эфиловая кислота.

$$\begin{cases} C_2H_5 \\ \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$$

пропіоновая кислота.

$$\begin{cases} C_2H_5 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$$

хлорангидридъ сульфоэфиловой кислоты.

$$\begin{cases} C_2H_5 \\ SO_2Cl \end{cases}$$

хлористый пропіонилъ.

$$\begin{cases} C_2H_5 \\ CO\,Cl \end{cases}$$

эфилъ-сульфонъ.

$$\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ SO_2 \\ C_2H_5 \end{array}\right.$$

двуэфильный кетонъ.

$$\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ CO \\ C_2H_5 \end{array}\right.$$

сульфо-однохлороэфиловая кислота.

$$\left\{\begin{array}{l} C_2H_4Cl \\ \left.\begin{array}{l} SO_2 \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

однохлоропропіоновая кислота.

$$\left\{\begin{array}{l} C_2H_4Cl \\ \left.\begin{array}{l} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

сульфо-амидо-эфиловая кислота (тауринъ).

$$\left\{\begin{array}{l} C_2H_4(H_2N) \\ \left.\begin{array}{l} SO_2 \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

амидопропіоновая кислота (аланинъ).

$$\left\{\begin{array}{l} C_2H_4(H_2N) \\ \left.\begin{array}{l} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

окси-сульфо-эфиловая (изэтіоновая) кислота.

$$\left.\begin{array}{l} H \\ C_2H_4 \end{array}\right\} O \quad \left\{\begin{array}{l} C_2H_4 \\ \left.\begin{array}{l} SO_2 \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

окси-пропіоновая (молочная кислота.)

$$\left.\begin{array}{l} H \\ C_2H_4 \end{array}\right\} O \quad \left\{\begin{array}{l} C_2H_4 \\ \left.\begin{array}{l} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

дисульфо-эфиленовая кислота.

$$\left\{\begin{array}{l} C_2H_4 \\ \left.\begin{array}{l} 2(SO_2) \\ H_2 \end{array}\right\} O_2 \end{array}\right.$$

янтарная кислота.

$$\left\{\begin{array}{l} C_2H_4 \\ \left.\begin{array}{l} 2(CO) \\ H_2 \end{array}\right\} O_2 \end{array}\right.$$

сульфоуксусная кислота

$$\left.\begin{array}{l} H \\ SO_2 \end{array}\right\} O \quad \left\{\begin{array}{l} SO_2 \\ CH_2 \\ \left.\begin{array}{l} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

малоновая кислота.

$$\left.\begin{array}{l} H \\ CO \end{array}\right\} O \quad \left\{\begin{array}{l} CO \\ CH_2 \\ \left.\begin{array}{l} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

сульфоянтарная кислота.

$$\left.\begin{array}{l} H \\ SO_2 \end{array}\right\} O \quad \left\{\begin{array}{l} SO_2 \\ C_2H_3 \\ \left.\begin{array}{l} 2(CO) \\ H_2 \end{array}\right\} O_2 \end{array}\right.$$

низшій гомологъ карбаллиловой кислоты (еще неоткрытый).

$$\left\{\begin{array}{l} C_2H_3 \\ \left.\begin{array}{l} 3(CO) \\ H_3 \end{array}\right\} O_3 \end{array}\right.$$

298. *Селенистый и теллуристый эфилъ* $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right|Se$ и $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Te$ и ихъ аналоги получаются всего лучше, какъ и сѣрнистыя соединенія алкогольныхъ радикаловъ, перегонкою смѣси селенистаго и теллуристаго калія съ эфилосѣрнокислой солью. Подобно сѣрнистымъ своимъ аналогамъ, они представляютъ летучія жидкости способныя горѣть и одаренныя чрезвычайно сильнымъ и непріятнымъ запахомъ.— Производныя, гдѣ вещества эти играютъ роль дву—или четырехатомнаго металлоподобнаго радикала, изслѣдованы преимущественно для теллуристыхъ соединеній эфила (Wöhler, Dean, Heeren, Mallet). Содержаніе селенистыхъ соединеній, на сколько оно извѣстно, отвѣчаетъ содержанію соединеній теллуристыхъ.

Окиси, теллуристыхъ, селенистыхъ и сѣрнистыхъ эфировъ. Сульфины.

При нагрѣваніи теллуристаго эфила или мэфила съ азотной кислотой, получается кристаллическая азотнокислая соль,—напр $[(C_2H_5)_2Te]O,NHO_3=\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}TeO\right]'NO_3$. Это послѣднее вещество и его аналоги способны подвергаться двойному разложенію съ галоидоводородными кислотами; результатомъ такого превращенія являются галоидныя соединенія, частью—жидкія, частью—кристаллическія; напр: $(C_2H_5)_2TeCl_2$. Подъ вліяніемъ амміака, а иногда и другихъ щелочей, галоидныя соединенія переходятъ въ производныя окси-галоидныя, напр. $(C_2H_5)_4Te_2OJ_2$ = вѣроятно $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2TeJ\\(C_2H_5)_2TeJ\end{matrix}\right\}O$. Дѣйствіемъ окиси серебра съ водою, получаются изъ галоидныхъ соединеній растворы, заключающіе окиси способныя кристаллизоваться, легко растворимыя и одаренныя сильнощелочными ѣдкими свойствами. Вещества эти вѣроятно представляютъ гидраты, и составъ ихъ отвѣчаетъ, конечно, формулѣ $\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}TeO\right]'\\H\end{matrix}\right\}O$. Дѣйствуя, на щелочныя окиси, кислотами—даже слабыми, напр. углекислотой, или подвергая двойному разложенію окси-галоидныя соединенія съ солями различныхъ кислотъ, получаютъ различныя соли, большею частью способныя кристаллизо-

ваться. По составу, соли эти отвѣчаютъ азотнокислой: группа $\left[\begin{matrix}R_2\\H\end{matrix}\right\}TeO\Big]$ играетъ въ нихъ роль одноатомнаго металла.

Соотвѣтствующія производныя возможны и для сѣры, но соли здѣсь образующіяся мало постоянны. Если сѣрнистый мэфилъ подвергается осторожному окисленію азотной кислотой, то получается (Зайцевъ 2-й) азотнокислая соль, по составу совершенно соотвѣтствующая формулѣ, приведенной выше для соединенія теллуристаго (ср. § 213). Обработка азотнокислаго соединенія щелочами ѣдкими или углекислыми выдѣляетъ изъ нея окись $(CH_3)_2SO$. Кромѣ окиси мэфила, приготовлены (Зайцевъ 2-й), дѣйствіемъ азотной кислоты на соотвѣтствующіе тіо-эфиры, *тіо-окиси*: *эфильная*, *амильная*, *бутильная*, *амило-эфильная*. Всѣ эти вещества нелетучи, и представляютъ, или легкоплавкіе кристаллы, или маслообразныя жидкости, кристаллизующіяся при низкой температурѣ.—Также извѣстна *тіобензильная* окись $(C_7H_7)_2SO$—кристаллическое тѣло, получаемое дѣйствіемъ азотной кислоты на бензильный тіо-эфиръ (Märker). При сильномъ дѣйствіи азотной кислоты, изъ двухъ наиболѣе-простыхъ окисей—мэфильной и эфильной—получаются кетоноподобныя частицы: *двумэфилсульфонъ* $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_2$, (Зайцевъ 2-й) и *двуэфилсульфонъ* (v. Oefele) $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2$, представляющія кристаллическія, чрезвычайно-прочныя тѣла. Гомологичные тіо-эфиры болѣе сложные, по видимому, не даютъ сульфоновъ, да и между мэфильнымъ и эфильнымъ тіо-эфирами существуетъ въ этомъ отношеніи замѣчательное различіе: изъ сѣрнистаго мэфила легко получить окись, сульфонъ же образуется изъ него только при усиленномъ дѣйствіи дымящейся азотной кислоты въ запаянныхъ трубкахъ, при высокой температурѣ; съ сѣрнистымъ эфиломъ, напротивъ, сульфонъ образуется такъ легко, что окись получается только при окисленіи весьма слабомъ.—Возстановленіемъ, какъ окиси, такъ и сульфоны могутъ превращаться обратно въ тіо-эфиры. Въ нѣкоторыхъ

случаяхъ, сульфоны могутъ получаться также (вмѣстѣ съ сульфо-кислотой, см. ниже) дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на углеводородъ. Таково образованіе *фенилсульфона* (*сульфобензида*) $(C_6H_5)_2SO_2$ и *нафтилсульфона* (*сульфонафталида*) $(C_{10}H_7)_2SO_2$ изъ бензола и нафталина. Для сульфобензида извѣстно довольно много производныхъ, получаемыхъ замѣщеніемъ и дальнѣйшими превращеніями. Таковы: *двуохлоренный сульфобензидъ*, происходящій потерею соляной кислоты изъ образующагося сначала, дѣйствіемъ хлора, соединенія сульфобензида съ Cl_4,—*нитросульфобензидъ* и *двунитросульфобензидъ*, способные превращаться возстановленіемъ въ *амидосульфобензидъ* и *двуамидосульфобензидъ*.

Окиси и сульфоны съ двуатомнымъ радикаломъ въ составѣ существуютъ также: для сѣрнистаго эфилена извѣстны два кристаллическія соединенія $(C_2H_4)SO$ и $(C_2H_4)SO_2$, получаемыя менѣе сильнымъ или болѣе сильнымъ дѣйствіемъ азотной кислоты (Crafts).

Галоидное соединеніе одноатомнаго тіо-эфира получено только изъ сѣрнистаго мэфила съ бромомъ $(CH_3)_2SBr_2$ (Cahours); за то извѣстны галоидныя соединенія сѣрнистаго эфилена (*)

299. Соединенія, соотвѣтствующія станнтріэфилу и плумбтріэфилу, изслѣдованы болѣе для одной только сѣры, но они могутъ быть получены также для селена и теллура (Cahours). Въ настоящее время, здѣсь изучены преимущественно мэфильныя и эфильныя сѣросодержащія производныя (v. Oefele, Dehn, Cahours).

(*) Особыя производныя, содержащія хлоръ и сѣру, получаются (Guthrie) дѣйствіемъ эфилена и амилена на соединенія сѣры съ хлоромъ S_2Cl_2 и SCl_2. Съ первымъ изъ этихъ соединеній, происходятъ вещества съ эмпирическими формулами $(C_2H_4)_2S_2Cl_2$ и $(C_5H_{10})_2S_2Cl_2$. Соединенъ-ли здѣсь хлоръ съ сѣрой или съ углеродомъ—еще не рѣшено. Въ послѣднемъ случаѣ, вещества эти представляли бы охлоренные двутіо-эфиры, напр. $(C_2H_4Cl)'_2(S_2)''$. Хлоръ, въ нихъ содержащійся, удобно можетъ вымѣниваться; при дѣйствіи щелочей, онъ замѣщается, напр., водянымъ остаткомъ. Вещества, полученныя съ SCl_2 имѣютъ эмпирическія формулы $C_2H_4SCl_2$ и $C_5H_{10}SCl_2$ и представляютъ, можетъ быть, галоидныя соединенія сѣрнистаго эфилена и амилена, гдѣ сѣра является четырехатомною.—Всѣ тѣла эти имѣютъ видъ пахучихъ жидкостей, неспособныхъ улетучиваться безъ разложенія.

Сѣрнистый эфилъ и сѣрнистый мэфилъ легко вступаютъ въ соединеніе съ галоиданги дридами соотвѣтствующихъ алкоголей. Для этой реакціи достаточно нагрѣванія въ водяной банѣ, при чемъ смѣсь веществъ превращается въ массу кристалловъ *іодистаго тріэфилсульфина* $(C_3H_5)_3SJ$ или *іодистаго тримэфилсульфина* $(CH_3)_3SJ$. Заставляя дѣйствовать галоидныя соединенія одного радикала на тіо-эфиръ другого, можно также получить соединенія смѣшанныя, напр. $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ CH_3\end{matrix}\right\}SJ$. Обработка іодистаго соединенія, въ водномъ растворѣ, окисью серебра ведетъ къ полученію гидратовъ, напр.— *тріэфилсульфингидрата* $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3S\\ H\end{matrix}\right\}O$.—Гидраты эти представляютъ сильныя щелочи, похожія на ѣдкое кали; они легко растворяются, трудно кристаллизуются и обладаютъ способностью вытѣснять амміакъ, поглощать углекислоту изъ воздуха, осаждать окислы металловъ изъ раствора солей и т. п. Двойными разложеніями гидратовъ или галоидныхъ соединеній, легко получить далѣе всевозможныя соли, которыя вообще легко растворимы и могутъ кристаллизоваться. Хлористыя сульфинныя соединенія, подобно различнымъ хлористымъ солямъ аммонійнаго типа, даютъ съ хлористой платиной соединенія, хорошо кристаллизующіеся и окрашенныя въ ярко-желтый цвѣтъ. Такова будетъ, напр., соль $2[(C_2H_5)_3SCl] + PtCl_4$. Отношенія, существующія между сѣрнистымъ эфиломъ и соединеніями тріэфилсульфинными, очевидно, параллельны тѣмъ, которыя имѣютъ мѣсто между различными аминами и соединеніями соотвѣтствующихъ имъ аммоніевъ. Результаты, нынѣ полученные, указывая на возможность существованія частицъ, заключающихъ радикалы непредѣльные, и—частицъ, содержащихъ многоатомные радикалы, обѣщаютъ здѣсь почти такое же разнообразіе веществъ, какое встрѣчается у аминовъ. Въ самомъ дѣлѣ, если вѣрны наблюденія (Cahours,) то іодистый эфилъ можетъ соединяться съ сѣрнистымъ аллиломъ въ особый аналогъ іодистаго триэфилсульфина; далѣе, могутъ соединяться также (Cahours)

бромистый эфиленъ съ сѣрнистымъ мэфиломъ, производя $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_4\end{matrix}\right\}S_2Br_2$,—бромистый винилъ и бромоформъ—съ сѣрнистымъ мэфиломъ и т. п.

Казалось бы, что употребляя меркаптаны, вмѣсто тіоэфировъ, или іодоводородную кислоту, вмѣсто іодангидридовъ, можно получить производныя $\left.\begin{matrix}R_2\\H\end{matrix}\right\}SJ$ и $\left.\begin{matrix}R\\H_2\end{matrix}\right\}SJ$, относящіяся къ тріэфилсульфиннымъ также, какъ относятся къ третичнымъ аминамъ амины вторичные и первичные. На дѣлѣ, однако же, такія реакціи не удаются. Напр., меркаптанъ и іодоводородъ, при нагрѣваніи, не соединяются просто, а даютъ іодистый тріэфилсульфинъ и сѣроводородъ.

Принимая во вниманіе шести-атомность сѣры, можно далѣе ожидать образованія іодистыхъ солей формулы R'_5SJ, но и такихъ веществъ до сихъ поръ съ достовѣрностью неизвѣстно. Изъ продуктовъ дѣйствія бромистаго эфилена на сѣрнистый эфилъ приготовлены впрочемъ двѣ двойныя платиновыя соли, которыя отвѣчаютъ, какъ кажется, шести-атомному типу, и имѣютъ составъ $(C_2H_4)_2SCl_2+PtCl_4$ и $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}SCl_2+PtCl_4$ (Dehn).

300. Кислыхъ веществъ, заключающихъ группу (SO)'' и отвѣчающихъ, слѣдовательно, сѣрнистой кислотѣ—извѣстно до сихъ поръ очень мало. Сюда принадлежатъ только *сѣрнисто-мэфиловая* кислота $\left\{\begin{matrix}CH_3\\SO\\H\end{matrix}\right\}O$ и *сѣрнисто-фениловая* кислота $\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\SO\\H\end{matrix}\right\}O$. Первая изъ нихъ получена, въ видѣ цинковой соли, дѣйствіемъ сѣрнистаго ангидрида на цинкмэфилъ (Hobson): Сульфокислоты и ихъ производныя вообще.

$$(CH_3)_2Zn+2SO_2=\left.\begin{matrix}[(CH_3)SO]_2\\Zn''\end{matrix}\right\}O_2,$$

а вторая—дѣйствіемъ цинкмэфила на хлорангидридъ сульфофениловой кислоты (Kalle):

$$2[(C_6H_5)SO_2Cl]+(C_2H_5)_2Zn=\left.\begin{matrix}[(C_6H_5SO)_2]\\Zn\end{matrix}\right\}O_2+2C_2H_5Cl\,.$$

Сѣрнисто-мэфиловая кислота извѣстна только въ водномъ растворѣ. Она весьма непостоянна, и легко разлагается, выдѣляя сѣру; сѣрнисто-фениловая кислота—имѣющая видъ легко-растворимыхъ, бѣлыхъ кристалловъ, нелетуча. На воздухѣ, она сама собою—а еще легче, окисляющими вліяніями,—переходитъ въ сульфофениловую кислоту. Выдѣляющійся водородъ превращаетъ ее въ фенил-меркаптанъ:

$$\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\SO\\H\end{matrix}\right\}O-O_2=\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S.$$

Кислоты, заключающія группу SO_2, и ихъ производныя весьма многочисленны и разнообразны. Однѣ изъ нихъ отвѣчаютъ формулѣ $\left.\begin{matrix}(R'SO_2)'\\H\end{matrix}\right\}O$, другія—формулѣ $\left.\begin{matrix}R''(SO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ и, безъ сомнѣнія, могутъ существовать также вещества формулы $\left.\begin{matrix}R'''(SO_2)_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ и т. п.—Знаки R' и R'' обозначаютъ въ этихъ формулахъ не только углеводородные радикалы, но, вообще, углеродистыя группы весьма разнообразнаго состава.—Почти изъ всѣхъ органическихъ частицъ, дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида или дымящейся сѣрной кислоты, могутъ быть получаемы сульфокислоты, отвѣчающія первой формулѣ, а при болѣе сильномъ дѣйствіи, происходятъ иногда и кислоты второй формулы. По наружному виду реакціи эти представляются прямыми соединеніями:

бензолъ. — сульфофениловая кислота.

$$C_6H_6+SO_3=C_6H_6SO_3=\left.\begin{matrix}(C_6H_5)SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$$

дисульфофениловая кислота.

$$C_6H_6+2SO_3=C_6H_6S_2O_6=\left.\begin{matrix}C_6H_4(SO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\,.$$

Въ сущности же на счетъ водорода, бывшаго въ непосредственной связи съ углемъ, происходитъ здѣсь водяной остатокъ, и понятно, что такимъ образомъ, изъ вещества вовсе не содержащаго водяныхъ остатковъ, должна всегда получиться сульфокислота *одноосновная*, а дисульфокислота—*двуосновная*, т. е. каждая присоединяющаяся частица сѣрнаго ангидрида произведетъ единицу основности. Понятно также, что если переходу въ сульфокислоту подвергается органическая кислота, то изъ одноосновной кислоты получится сульфокислота двуосновная, а изъ двуосновной—сульфокислота трехосновная; напр.

сульфоуксусная кислота.

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)CO\\ H\end{matrix}\right\}O + SO_3 = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ SO_2\end{matrix}\right\}O\\ CH_2\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

сульфоянтарная кислота.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4(CO)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + SO_3 = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ SO_2\end{matrix}\right\}O\\ C_2H_3\\ \left.\begin{matrix}(CO)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right.$$

Сульфокислоты, происходящія такимъ образомъ и заключающія окисленный уголь, могутъ быть сравниваемы каждый разъ съ кислотой, которая содержитъ угля, однимъ паемъ чѣмъ болѣе, было въ кислотѣ, давшей сульфосоединеніе, и у которой основность на единицу болѣе (ср. § 297). Съ этой точки зрѣнія, сульфокислоты, происшедшія изъ кислоты, являются какъ бы многоосновными органическими кислотами, въ которыхъ одна группа CO замѣщена группой SO_2. (*)

(*) Если чрезъ R обозначить группу, несодержащую окисленнаго угля, то формула $\left.\begin{matrix}(R'SO_2)\\ H\end{matrix}\right\}O$ представитъ сульфокислоты, которыя Kolbe называетъ Monosulphonsäuren; формула $\left.\begin{matrix}R''(SO_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$—изобразитъ дисульфокислоты (Disulphonsäuren—Kolbe), а формула $R''\left\{\begin{matrix}SO_2(HO)\\ CO(HO)\end{matrix}\right.$ будетъ принадлежать кислотамъ, несущимъ у Kolbe названіе Carbosulphonsäuren.

Эмпирическая формула каждаго вещества, содержащаго группу SO_2 непосредственно-соединенную съ извѣстнымъ радикаломъ, очевидно, должна быть одинакова съ эмпирической формулой тѣла, заключающаго группу SO связанную, помощію кислороднаго пая, съ тѣмъ же радикаломъ. Такимъ образомъ, слѣдовательно, каждой сульфокислотѣ будетъ отвѣчать метамерное сѣрнистокислое соединеніе; напр:

сульфомэфиловая кислота.

$$\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ \left.\begin{array}{l}SO_2\\ H\end{array}\right\}O\end{array}\right.$$

мэфилосѣрнистая кислота (кислый эфиръ).

$$\begin{array}{r}CH_3\\ SO\\ H\end{array}\begin{array}{l}\}O\\ \}O\end{array}$$

сульфоуксусная кислота.

$$\begin{array}{r}H\\ SO_2\\ C_2H_2O\\ H\end{array}\begin{array}{l}\}O\\ \{\\ \}O\end{array}$$

смѣшанный сѣрнисто-гликоловый ангидридо-гидратъ.

$$\begin{array}{r}H\\ SO\\ C_2H_2O\\ H\end{array}\begin{array}{l}\}O\\ \}O\\ \}O\end{array}$$

Эти сѣрнистокислыя производныя, метамерныя съ сульфокислотами, большею частью еще не приготовлены. Не смотря на то, не трудно убѣдиться, что сульфокислоты не могутъ считаться веществами, заключающими группу SO, т. е. сѣру не вполнѣ окисленную и соединенную съ углемъ не прямо. Ручательствомъ за это служитъ ихъ прочность: въ самомъ дѣлѣ, напр., сульфомэфиловая кислота не измѣняется при нагрѣваніи съ азотной кислотой, и выдерживаетъ, не разлагаясь, температуру 130°; хлоръ на нее не дѣйствуетъ. Между тѣмъ извѣстно, что изъ числа кислыхъ эфировъ, одни (какъ напр. эфило-сѣрныя кислоты и проч.) распадаются на алкоголь и кислоту уже при простомъ нагрѣваніи съ водою, другіе же (какъ напр. эфилоугольная кислота) даже вовсе не способны существовать самостоятельно и извѣстны только въ видѣ солей.

Кромѣ случаевъ метамеріи съ сѣрнистокислыми соединеніями, сульфокислоты, разумѣется, могутъ быть изомерны и между собою. Ихъ изомерія можетъ усло-

вливаться, во первыхъ, всѣми тѣми причинами, которыя вызываютъ изомерію органическихъ кислотъ вообще, и, во вторыхъ, здѣсь мыслимы еще случаи изомеріи, зависящіе отъ различнаго положенія группы SO_2 относительно паевъ угля, находящихся въ органическомъ остаткѣ. Такъ напр. вѣроятно возможны двѣ сульфоуксусныя кислоты:

1.

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}H\\ SO_2\end{array}\right\}O \\ \left\{\begin{array}{l} \\ CH_2 \\ \end{array}\right. \\ \left.\begin{array}{l}CO\\ H\end{array}\right\}O \end{array}\right.$$

2.

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}H\\ SO_2\end{array}\right\}O \\ \left\{\begin{array}{l} \\ CO \\ \end{array}\right. \\ \left.\begin{array}{l}CH_2\\ H\end{array}\right\}O \end{array}\right.$$

Первая изъ нихъ, двуосновная, аналогичная по строенію малоновой кислотѣ, и есть обыкновенная сульфоуксусная кислота, а вторая должна бы быть двуатомна одноосновна и соотвѣтствовать еще неполученной ангидро-гидратной кислотѣ $\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}H\\ CO\end{array}\right\}O \\ \left\{\begin{array}{l} \\ CO \\ \end{array}\right. \\ \left.\begin{array}{l}CH_2\\ H\end{array}\right\}O \end{array}\right.$. —

Сульфокислоты углеводородовъ.

301. Кромѣ общаго способа образованія сульфокислотъ дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида, сульфокислоты происходящія отъ углеводородовъ—отвѣчающія формулѣ $\left.\begin{array}{l}R'SO_2\\ H\end{array}\right\}O$, гдѣ R' обозначаетъ углеводородный радикалъ—образуются еще при окисленіи меркаптановъ, двутіоэфировъ или сѣроціанистыхъ соединеній кислотою азотной (ср. §§ 157 и 158). Первый, общій способъ полученія прилагается преимущественно къ углеводородамъ ароматическимъ, къ нафталину и т. п.; остальными способами получаются въ особенности сульфокислоты содержащія радикалы предѣльныхъ алкоголей.

Описываемыя сульфокислоты представляютъ вообще легко-растворимыя, сильно-кислыя, нелетучія тѣла, ино-

41*

гда способныя кристаллизоваться, иногда же имѣющія сиропообразный видъ. Соли ихъ вообще хорошо кристаллизуются и довольно растворимы. Растворимость баритовыхъ и свинцовыхъ солей даетъ легкій способъ для отдѣленія сульфокислотъ, при ихъ приготовленіи, отъ избытка кислоты сѣрной. При дѣйствіи пяти-хлористаго фосфора, сульфокислоты легко переходятъ въ свои хлорангидриды — летучія, сильно-пахнущія жидкости. Хлорангидриды эти—что особенно характеристично—разлагаются водою не быстро, а только мало по малу, и требуютъ для того нагрѣванія или, даже, присутствія щелочи. При дѣйствіи выдѣляющагося водорода могутъ происходить изъ хлорангидридовъ сульфокислотъ (см. § 157) соотвѣтствующіе меркаптаны. Подъ усиленнымъ дѣйствіемъ пяти-хлористаго фосфора, хлорангидриды сульфокислотъ могутъ распадаться на галоидное соединеніе содержащагося въ нихъ углеводороднаго радикала и хлорангидридъ сѣрнистой кислоты, напр:

$$(CH_3)SO_2Cl-O+Cl_2=CH_3Cl+SOCl_2.$$

При перегонкѣ сгущенныхъ растворовъ, сульфокислоты — по крайней мѣрѣ, происходящія отъ ароматическихъ углеводородовъ—разлагаются, производя, главнымъ образомъ, углеводородъ, изъ котораго онѣ произошли. Сульфофениловая кислота даетъ напр.:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5 \\ SO_2 \\ H\end{matrix}\right\}O + H_2O = C_6H_6 + \left.\begin{matrix}SO_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

На этомъ основывается способъ полученія нѣкоторыхъ ароматическихъ углеводородовъ въ чистомъ состояніи (Beilstein).

Галоидозамѣщенныхъ сульфокислотъ извѣстно довольно много; существуютъ также и нѣкоторыя нитрованныя сульфокислоты, но большая часть этихъ веществъ

получается не изъ кислотъ, прямымъ замѣщеніемъ, а другими реакціями. Дѣйствіемъ, напр., сѣрнаго ангидрида на болѣе или менѣе охлоренный нафталинъ, на нитронафталинъ, на нитробензолъ—происходятъ соотвѣтствующія охлоренныя и нитрованныя сульфокислоты. *Сульфонитрофениловая* кислота приготовлена впрочемъ также и дѣйствіемъ азотной кислоты на кислоту сульфофениловую; *сульфо-трихлоромэфиловая* кислота получается при кипяченіи со щелочами ея хлорангидрида $(CCl_3)SO_2Cl$ (*сѣрнистокислаго хлороуглерода*), образующагося при продолжительномъ вліяніи влажнаго хлора на углесѣру и представляющаго твердое, кристаллическое, летучее вещество. Замѣчательно, что хлорангидридъ этотъ не удалось получить дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на сульфотрихлоромэфиловую кислоту. Эта послѣдняя кислота, вымѣнивая, подъ возстановляющими вліяніями, свой хлоръ на водородъ, можетъ давать начало *двухохлоренной* и *однохлоренной сульфомэфиловымъ* кислотамъ.

Далѣе, извѣстны также производныя сульфокислотъ, гдѣ вмѣсто пая водорода въ углеводородной группѣ находятся водяные или амміакальные остатки. Къ первымъ принадлежатъ напр. *сульфо-окси-эфиловая* (*изэтіоновая*) кислота $\left.\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}C_2H_4\\SO_2\end{matrix}\right.\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ и *сульфо-двуоксипропіоновая* кислота $\left.\begin{matrix}H_2\\ \left\{\begin{matrix}C_3H_5\\SO_2\end{matrix}\right.\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\O\end{matrix}$ соотвѣтствующія кислотамъ гликоловой и глицериновой. Обѣ онѣ получаются (Carius) окисленіемъ соотвѣтствующихъ сульфгидратовъ—монотіогликола $\left.\begin{matrix}H\\C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix}$ и монотіоглицерина $\left.\begin{matrix}H\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O_2\end{matrix}$ (ср. § 158). Изэтіоновая кислота образуется также, вмѣстѣ съ своимъ малопостояннымъ метамеромъ—эфилосѣрной кислотой, при дѣйствіи воды на сѣрнокислый эфилъ, и при кипяченіи раствора этіоновой кислоты (см. § 203).—При

дѣйствіи пятихлористаго фосфора получается изъ кислоты изэтіоновой, соотвѣтственно превращенію кислоты гликоловой, хлорангидридъ сульфо-хлороэфиловой кислоты $(C_2H_4Cl\,SO_2)Cl$, который, водою, можетъ быть превращенъ въ эту послѣднюю кислоту (ср. § 163). Легко и хорошо кристаллизующаяся *сульфо-амидоэфиловая* кислота (*тауринъ*), относящаяся къ сульфоэфиловой и изэтіоновой кислотамъ также какъ гликоколлъ относится къ кислотамъ уксусной и гликоловой—можетъ быть получена, подобно гликоколлу, дѣйствіемъ амміака на сульфо-хлороэфиловую кислоту. Вмѣстѣ съ тауриномъ происходитъ обыкновенно, въ этомъ случаѣ, и его амидъ $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N \end{matrix}\right.$. —Тауринъ получается также легко распаденіемъ таурохоловой кислоты, при кипяченіи съ соляной кислотой. Химическая роль таурина въ таурохоловой кислотѣ очевидно та же, какъ его аналога—гликоколла—въ кислотѣ гликохоловой (см. § 266). Тауринъ метамеренъ съ двусѣрнистокислымъ соединеніемъ альдегидъ-амміака. *Сульфо-амидофениловая* кислота относится также къ сульфофениловой кислотѣ, какъ тауринъ—къ кислотѣ сульфо-эфиловой. Сульфо-амидофениловая кислота получается возстановленіемъ сульфо-нитрофениловой кислоты. Для нея существуетъ изомеръ (но, по всей вѣроятности, не метамеръ)—такъ-называемая *сульфанилиновая* кислота, получаемая дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на анилинъ. Сульфанилиновая кислота можетъ быть превращена, обыкновеннымъ путемъ, въ діазопроизводное *сульфо-діазофениловую* кислоту, и потомъ далѣе, кипяченіемъ съ алкоголемъ,—въ изомеръ сульфофениловой кислоты — кислоту сульфо-изофениловую (Schmitt). Для этой послѣдней, въ свой чередъ, извѣстны разныя производныя, какъ напр. — соотвѣтствующая оксикислота, двуобромленная кислота и проч.—*Сульфо-амидонафтиловая* (*нафтіоновая*) кислота $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ ин-

тересна по особенному способу образованія при дѣйствіи кислаго сѣрнистокислаго аммонія на нитронафталинъ (Piria). Здѣсь происходятъ вмѣстѣ и возстановленіе, и соединеніе образующейся окисленіемъ группы SO_2 съ органическимъ остаткомъ.—

Азопроизводныя сульфокислотъ тоже могутъ существовать; такова—*сульфазобензоловая* кислота $C_{12}H_{10}N_2SO_3$, представляющая оранжевые кристаллы и образующаяся дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на азобензолъ (Griess).—

302. Сульфокислоты, заключающія, кромѣ группы SO_2, группу CO, происходятъ преимущественно дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида или дымящейся сѣрной кислоты на органическія кислоты. Кромѣ того, есть случаи образованія ихъ, дѣйствіемъ тѣхъ же веществъ на амиды или нитрилы кислотъ и, также—окисляющимъ дѣйствіемъ азотной кислоты на соотвѣтствующія тіо-кислоты. Таково, по крайней мѣрѣ, образованіе *сульфоуксусной, сульфопропіоновой* и *сульфоянтарной* кислотъ, изъ кислотъ *однотіогликоловой, однотіомолочной* и *однотіояблочной* (Carius); напр.:

Сульфокислоты органическихъ кислотъ.

$$\left.\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} S \;\; \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O + O_3 = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ SO_2 \end{matrix}\right\} O \\ CH_2 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$$

Многоатомная группа, соединяющая въ частицу группы $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ и $\left.\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$, не всегда бываетъ здѣсь углеводороднымъ радикаломъ; извѣстно не мало сульфокислотъ, гдѣ, въ составѣ этой группы, находится кислородъ, галоиды, NO_2, или амміакальные остатки. Такія кислоты получаются или тогда, когда дѣйствію сѣрнаго ангидрида подвергается, вмѣсто кислоты, ея замѣщенное производное, или когда замѣщеніе происходитъ въ самой готовой сульфокислотѣ. *Сульфомонохлорбензойная* кислота получается напр. изъ хлоробензойной кислоты, а нитрованіемъ сульфобензойной кислоты происходитъ *сульфонитробензойная* кислота, способная давать, при возстановленіи, *сульфоамидобензойную* кислоту; изъ ани-

совой и салициловой кислотъ, дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида, получаются *сульфанисовая* и *сульфосалициловая* кислоты, отвѣчающія формуламъ:

$$\left[\begin{matrix} C_6H_3 \\ C\ H_3 \end{matrix}\right\} O \left.\right]'' \left\{\begin{matrix} SO_2\,(HO) \\ CO\ (HO) \end{matrix}\right. \qquad \left[\begin{matrix} C_6H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O \left.\right]'' \left\{\begin{matrix} SO_2\,(HO) \\ CO\ (HO) \end{matrix}\right.$$

и проч. и проч.

Описываемыя сульфокислоты—также какъ и сульфокислоты, происходящія отъ углеводородовъ не содержащихъ окисленнаго угля—обыкновенно представляютъ сильно-кислыя, легко-растворимыя, нелетучія вещества, способныя кристаллизоваться. При дѣйствіи на нихъ пятихлористаго фосфора, происходитъ замѣщеніе обоихъ водяныхъ остатковъ хлоромъ, а при дѣйствіи воды на происходящія хлорангидриды, только одинъ пай хлора этихъ хлорангидридовъ замѣщается водянымъ остаткомъ тотчасъ, между тѣмъ какъ другой (безъ сомнѣнія тотъ, который соединенъ съ группой SO_2; ср. предыд. §) подвергается такому замѣщенію гораздо медленнѣе и труднѣе. Такимъ образомъ, хлорангидридъ сульфобензойный $C_6H_4\left\{\begin{matrix} SO_2Cl \\ COCl \end{matrix}\right.$ даетъ съ водою кристаллическое вещество $C_6H_4\left\{\begin{matrix} SO_2Cl \\ CO(HO) \end{matrix}\right.$, которое, дальнѣйшимъ вліяніемъ воды и, особенно, щелочами, превращается въ сульфобензойную кислоту. Усиленное дѣйствіе пятихлористаго фосфора на хлорангидриды описываемыхъ сульфокислотъ ведетъ, по наблюденіямъ Carius'а и Kämmerer'а, къ распаденію ихъ на хлорангидридъ однохлоренной органической кислоты и хлорангидридъ кислоты сѣрнистой (хлористый тіонилъ); напр:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} SO_2Cl \\ COCl \end{matrix}\right. + PCl_5 = \left\{\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ COCl \end{matrix}\right. + SOCl_2 + POCl_3$$

Особый родъ кислотъ, мало изслѣдованныхъ, изомерныхъ или метамерныхъ съ только-что описанными, получается, если вѣрны наблюденія Carius и Kämmerer'а, двойнымъ разложеніемъ кислотныхъ хлорангидридовъ съ

сѣрнокислымъ серебромъ, и разложеніемъ получаемаго смѣшаннаго сѣрно-органическаго ангидрида водою; напр.

хлористый бензоилъ.

$$2C_7H_5OCl + \left.\begin{matrix}SO_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}SO_2\\(C_7H_5O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2AgCl$$

и

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\(C_7H_5O)_2\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}(C_7H_4SO_3)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Кромѣ бензойнаго производнаго, такимъ же образомъ получены соотвѣтствующія кислоты, происходящія отъ кислотъ уксусной и янтарной.

Находится-ли здѣсь пай сѣры въ прямомъ соединеніи съ углеродомъ—вопросъ еще не рѣшенный.—Отъ сульфокислотъ описанныхъ выше, эти послѣднія кислоты отличаются въ особенности реакціей съ пятихлористымъ фосфоромъ. Онѣ сначала даютъ съ нимъ тоже хлорангидридъ напр. $C_7H_4SO_3Cl_2$, но, распадаясь при усиленномъ дѣйствіи пятихлористаго фосфора, эти хлорангидриды производятъ, кромѣ хлорангидрида однохлоренной кислоты, не хлористый тіонилъ, а хлористый сульфурилъ (хлорангидридъ сѣрной кислоты); напр.

хлорангидридъ сульфобензойной кислоты Carius'а и Kämmerer'а.

$$C_7H_4SO_3Cl_2 + PCl_5 = \left\{\begin{matrix}C_6H_4Cl\\COCl\end{matrix}\right. + SO_2Cl_2 + PCl_3.$$

Соотвѣтствующій рядъ производныхъ можетъ быть полученъ (Carius и Kämmerer) не только съ сѣрнокислымъ серебромъ, но также, по видимому, и съ серебряными солями другихъ многоосновныхъ кислотъ, напр. фосфорной, щавелевой.

303. Дисульфокислоты т. е. тѣ, которыя содержатъ дважды группу SO_2, получаются обыкновенно, вмѣстѣ съ сульфокислотами не заключающими окисленнаго угля, при дѣйствіи сѣрнаго ангидрида или дымящейся сѣрной кислоты на различныя вещества. Образованіе, по преимуществу, сульфокислоты, или дисульфокислоты зависитъ отъ обстоятельствъ реакціи; въ самомъ дѣлѣ, процессъ, Дисульфо-кислоты.

дающій начало дисульфокислотѣ, есть ничто иное, какъ повтореніе процесса производящаго сульфокислоту; напр.:

$$C_6H_6 + SO_3 = \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\}O \text{, а } \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\}O + SO_3 = C_6H_4 \left\{\begin{matrix} SO_2(HO) \\ SO_2(HO) \end{matrix}\right.$$

Согласно послѣднему уравненію, дисульфокислоты могутъ происходить, если вліянію сѣрнаго ангидрида подвергаются сульфокислоты, несодержащія группъ $\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O$.

Съ другой стороны однакоже, и тѣ кислоты, въ которыхъ заключается эта группа, тоже могутъ быть превращены, сѣрнымъ ангидридомъ, въ дисульфокислоты, не содержащія окисленнаго угля. Образованіе дисульфокислоты сопровождается, въ этомъ послѣднемъ случаѣ, выдѣленіемъ углекислоты; напр.:

сульфо-уксусная кислота. — дисульфо-мэфиленовая кислота.

$$CH_2 \left\{\begin{matrix} SO_2(HO) \\ CO(HO) \end{matrix}\right. + SO_3 = CH_2 \left\{\begin{matrix} SO_2(HO) \\ SO_2(HO) \end{matrix}\right. + CO_2$$

Эта послѣдняя реакція объясняетъ полученіе дисульфокислотъ изъ амидовъ и нитриловъ (Buckton и Hofmann) дѣйствіемъ дымящейся сѣрной кислоты (ср § 302).

Также какъ и у различныхъ сульфокислотъ, остатокъ связывающій въ дисульфокислотахъ группы $2\left(\left.\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right\}O\right)$, можетъ быть не только углеводородный, но и другаго состава: онъ содержитъ иногда хлоръ, кислородъ, водяные или амміакальные остатки. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, вещество будетъ представлять амидированную дисульфокислоту, и такія именно кислоты могутъ происходить, аналогично нафтіоновой кислотѣ, дѣйствіемъ сѣрнисто-кислаго амміака на нитрованныя тѣла: изъ нитробензола можно получить напр., такимъ образомъ, *дисульфо-амидофениленовую* (*дисульфаниловую*) кислоту $[C_6H_3(H_2N)]'' \left\{\begin{matrix} SO_2HO \\ SO_2HO \end{matrix}\right.$ въ видѣ амміакальной соли (Carius), а изъ двунитробензола — кислоту *дисульфо-дву-*

амидофениленовую (*дитіобензоловую*) —

$$[C_6H_2(H_2N)_2]' \left\{ \begin{matrix} SO_2(HO) \\ SO_2(HO) \end{matrix} \right. \text{(Hilkenkamp).}$$

Что касается трехатомныхъ дисульфокислотъ, то изъ нихъ стоитъ замѣтить кислоту *дисульфо-окси-эфиленовую* (*этіоновую*) $[C_2H_3(HO)]''\ [SO_2(HO)]_2$, образующуюся изъ своего ангидрида—такъ-называемаго *карбилсульфата* — дѣйствіемъ воды, и распадающуюся , при нагрѣваніи съ водою, на изэтіоновую и сѣрную кислоты:

$$[C_2H_3(HO)]'' \left\{ \begin{matrix} SO_2(HO) \\ SO_2(HO) \end{matrix} \right. + H_2O = [C_2H_4(HO)]'\,[SO_2(HO)] + \begin{matrix} SO_2 \\ H_2 \end{matrix} \Big\} O.$$

Самый карбилсульфатъ получается дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида на эфиленъ или на пары алкоголя:

$$C_2H_4 + 2SO_3 = [C_2H_3(HO)] \left\{ \begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O.$$

Дисульфокислоты, по своимъ свойствамъ, сходны съ сульфокислотами: онѣ также нелетучи, сильно кислы и, обыкновенно, легко растворимы.

Съ теоретической точки зрѣнія представляется возможнымъ существованіе дисульфокислотъ съ окисленнымъ углемъ въ составѣ, напр. $R''' \left\{ \begin{matrix} CO\,(HO) \\ SO_2(HO) \\ SO_2(HO) \end{matrix} \right.$, но на дѣлѣ еще не получено такихъ соединеній. Далѣе, возможнымъ кажутся также, напр., кислоты состава $R'' \left\{ \begin{matrix} SO_2(HO) \\ SO\,(HO) \end{matrix} \right.$ т. е. заключающія одинъ изъ паевъ сѣры невполнѣ окисленный. Къ такимъ кислотамъ принадлежитъ, быть можетъ, такъ называемая *дисульфо-дихлоросалициловая* кислота, которая получена (Hesse) дѣйствіемъ сѣрнисто-кислаго амміака на сполна-охлоренный хинонъ (*хлоранилъ*) $C_6Cl_4O_2$, и которую можно разсматривать (Kolbe) какъ $(C_6H_2Cl_2O_2)'' \left\{ \begin{matrix} SO_2(HO) \\ SO\,(HO) \end{matrix} \right.$.—

Далѣе, особая дисульфокислота съ неуясненнымъ строеніемъ (быть можетъ—оксипроизводное) получается (Griess) дѣйствіемъ сѣрной кислоты на сѣрнокислый діазо-

бензолъ. Судя по баритовой соли, кислота эта имѣетъ составъ $C_6H_8S_2O_8$ и является какъ бы соединенiемъ группы фенилена $(C_6H_4)''$ съ двумя частицами сѣрной кислоты $2SH_2O_4$; но серебряная ея соль отвѣчаетъ формулѣ $C_6H_4Ag_2S_2O_7$.

Группа 5-я. МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩIЯ ПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ C_nH_{2n-2}.

Металлосодержащiя производныя ацетилена и аллилена.

304. Характеристическое свойство, замѣченное у двухъ наиболѣе простыхъ углеводородовъ C_nH_{2n-2} (ацетилена и аллилена)—образовать осадки въ растворахъ серебра и закисной мѣди—условливается ихъ способностью вымѣнивать свой водородъ на металлъ, иногда же, подвергаясь такому обмѣну—присоединять сверхъ того еще новые паи (ср. §§ 111 и 209). Простой обмѣнъ водорода на металлъ происходитъ (Berthelot) напр. при нагрѣванiи натрiя и калiя въ атмосферѣ ацетилена, при чемъ, смотря по силѣ дѣйствiя, образуются твердыя соединенiя состава C_2HNa или C_2Na_2, которыя, двойнымъ разложенiемъ съ водою, могутъ опять возрождать ацетиленъ. Аллиленъ, напротивъ, въ тѣхъ же условiяхъ, разлагается съ выдѣленiемъ угля, и, вмѣсто аллиленаго производнаго, получается ацетиленное C_2Na_2 (Berthelot). Однако извѣстно аллиленное производное серебра C_3H_3Ag, которое именно и составляетъ осадокъ, производимый аллиленомъ въ амміакальномъ растворѣ окиси серебра (ср. § 111), между тѣмъ какъ осадки, получаемые съ ацетиленомъ въ томъ же растворѣ или въ амміакальномъ растворѣ закисной мѣди ($Cu=63,4$, Cu''=окисная мѣдь, Cu''_2=закисная мѣдь) имѣютъ совершенно другой составъ. Эти послѣднiе содержатъ кислородъ и отвѣчаютъ формуламъ $[C_2H(Cu_2)'']_2O$ и $(C_2HAg'_2)_2O$. Вещества эти могутъ быть разматриваемы какъ окиси особыхъ одноатомныхъ радикаловъ — *купрозацетила* и *аргентацетила*, которые представляютъ винилъ (C_2H_3), гдѣ вмѣсто части водорода, находится металлъ, и которыя встрѣчаются въ цѣлыхъ рядахъ производныхъ (Berthelot). Съ такой точки зрѣнiя,

соединенія этихъ радикаловъ являются непредѣльными тѣлами, отвѣчающими типу C_nH_{2n}, а сродство, которымъ радикалы дѣйствуютъ — принадлежащимъ углю. Впрочемъ, строеніе ихъ далеко еще нельзя назвать извѣстнымъ. Различныя другія соединенія тѣхъ же радикаловъ могутъ вообще получаться дѣйствіемъ ацетилена на растворы соотвѣтствующихъ металлическихъ соединеній; съ растворомъ хлористой, бромистой или іодистой закисной мѣди въ хлористомъ, бромистомъ или іодистомъ каліѣ, получаются сначала двойныя соединенія (иногда—кристаллическія) этихъ калійныхъ солей съ галоидными соединеніями купрозацетила, а при промывкѣ осадковъ, растворами тѣхъ же калійныхъ солей, остаются самыя галоидныя соединенія купрозацетила. Сѣрнистокислое соединеніе этаго радикала можно приготовить, дѣйствуя ацетиленомъ на аммiакальную сѣрнистокислую закисную мѣдь, а сѣрнистое соединеніе происходитъ двойнымъ разложеніемъ окиси съ сѣроводородомъ.

Соединенія аргентацетила получаются подобнымъ же образомъ: растворъ хлористаго серебра въ небольшомъ количествѣ аммiака даетъ, съ ацетиленомъ, хлористый аргентацетилъ; растворы сѣрнокислаго и фосфорнокислаго серебра, также съ примѣсью аммiака, производятъ соотвѣтствующія соли аргентацетила.

Купрозацетильныя производныя обладаютъ обыкновенно болѣе или менѣе краснымъ цвѣтомъ, а аргентацетильныя — бѣлымъ или бѣложелтымъ. Какъ тѣ, такъ и другія довольно непостоянны; съ кислотами онѣ выдѣляютъ ацетиленъ, а при нагрѣваніи, многія изъ нихъ производятъ взрывъ.

Для аллилена существуютъ, по видимому, также соотвѣтствующія производныя, но онѣ еще менѣе постоянны.

Отношенія этихъ производныхъ купрозацетила и аргентацетила къ ацетилену, въ которомъ часть водорода замѣщена металломъ, соотвѣтствуютъ до нѣкоторой степени отношенію аммiака и аминовъ къ соединеніямъ типа аммонійныхъ солей (Berthelot); напр.

$$H_3N + HCl = (H_4N)Cl$$

$$\left.\begin{array}{r} C_2HAg + AgCl \\ \text{или} \quad C_2Ag_2 + HCl \end{array}\right\} = (C_2HAg_2)Cl.$$

Кромѣ серебра и закисной мѣди, подобныя производныя возможны, по видимому, для ртути, золота и закиснаго хрома, а вѣроятно—и для другихъ металловъ. По крайней мѣрѣ, ацетиленъ въ смѣшанномъ съ аммiакомъ растворѣ двойной сѣрноватистокислой соли золота и натрiя производитъ сильно взрывчатый осадокъ, а растворомъ сѣрнокислаго закиснаго хрома, смѣшаннымъ съ аммiакомъ и нашатыремъ—поглощается тоже. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, изъ жидкости скоро начинаетъ выдѣляться эфиленъ. Iодистое соединенiе ртутнаго ацетиленнаго производнаго получается дѣйствiемъ ацетилена на растворъ iодистой ртути въ iодистомъ калiѣ съ аммiакомъ.

Соединенiя особой категорiи, содержащiя платину, но приближающiяся до нѣкоторой степени сюда же, получаютъ начало (Zeise) при нагрѣванiи алкоголя съ хлористой платиной. Тѣло тутъ образующееся, названное *эфило-хлороплатиновой* кислотой имѣетъ составъ $C_2H_4Pt^{IV}Cl_2$ (*) и можетъ быть разсматриваемо какъ предѣльный углеводородъ C_2H_6, гдѣ H_2 замѣщены группой $(Pt^{IV}Cl_2)''$. Эфилохлороплатиновая кислота способна, при дѣйствiи аммiака, соединяться съ нимъ, а также и съ аминами (Griess и Martius); она способна, далѣе, давать кристаллическiя желтыя соединенiя съ нашатыремъ и замѣщенными нашатырями, съ калiемъ и съ хлористымъ натрiемъ.

(*) $Pt^{IV}=197,4$.

ОЧЕРКЪ

ХИМИЧЕСКАГО ЗНАЧЕНІЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХЪ ПАЕВЪ ВЪ ЧАСТИЦАХЪ УГЛЕРОДИСТЫХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

(ср. §§ 48 и 69).

Вліяніе натуры углерода.

305. Четырехатомность углеродныхъ паевъ, въ соединеніи съ характеристическою способностью ихъ—вступать въ непосредственную химическую связь между собою—условливаетъ по преимуществу существованіе безконечно-большаго количества углеродистыхъ (органическихъ) веществъ, мало отличающихся другъ отъ друга натурою своихъ элементарныхъ составныхъ частей. Постепенное накопленіе паевъ угля въ частицѣ вызываетъ явленія гомологіи, а свойство ихъ—соединяться между собою, то въ одномъ, то въ другомъ порядкѣ, тратя на это соединеніе одно и тоже (наименьшее) количество сродства—условливаетъ настоящую изомерію. Наконецъ, способность углеродныхъ паевъ вступать въ непосредственную связь то бо̀льшимъ—,то меньшимъ числомъ единицъ сродства (болѣе или менѣе прочно) производитъ явленія изологіи,—даетъ начало тому роду отношеній, которыя существуютъ напр. между тѣлами предѣльными и тѣлами ароматическими.

Химическая соединяемость углерода—для того, чтобы обнаруживаться—требуетъ вообще особыхъ условій и, нерѣдко, болѣе или менѣе продолжительнаго времени. Только по отношенію къ кислороду, углеродъ проявляетъ свое сродство быстро, если температура достаточно возвышена, только кислородныя соединенія углерода удается образовать также легко, какъ большинство соединеній, состоящихъ изъ другихъ элементовъ.—На оборотъ, разъ соединившись съ тѣмъ или другимъ элементомъ, углеродъ, при температурахъ не очень высокихъ, обыкновенно не легко и не быстро отдаетъ или обмѣниваетъ соединенный съ нимъ элементъ: для этаго нужны опять опредѣленныя условія,—извѣстный промежутокъ времени.—Все это кладетъ на углеродистыя соединенія осо-

бый отпечатокъ: полученіе соединеній других элементовъ давалось легко, но нужно было не мало времени и усилій, чтобъ убѣдиться въ возможности синтеза углеродистыхъ веществъ, и достичь въ этомъ отношеніи методовъ, извѣстныхъ нынѣ; а сохраняющаяся въ реакціяхъ цѣльность группъ, состоящихъ изъ угля и прямо къ нему присоединенныхъ паевъ, вмѣстѣ съ возможностью легко замѣнять, въ углеродистыхъ частицахъ, тѣ паи которые не соединены съ углемъ непосредственно, или соединены съ нимъ не всѣмъ сродствомъ своимъ—естественно привела къ понятію о сложныхъ радикалахъ.

Нелетучесть углерода, летучесть значительной части его соединеній и разрушаемость ихъ высокой температурой—свойства не наблюдаемыя въ такой степени у другихъ элементовъ—рѣзко характеризуютъ органическія вещества. На нихъ основываются явленія сухой перегонки и явленія обугливанія.—Наконецъ, значеніе углерода въ жизни организмовъ дозволяетъ извѣстнымъ соединеніямъ его служить почвой для развитія низшихъ существъ. Отсюда—характеристическая, для нѣкоторыхъ углеродистыхъ соединеній, измѣняемость броженіемъ и гніеніемъ.

Вліяніе количества углеродныхъ паевъ въ частицѣ. Способы его измѣненія.

306. Если натура углерода имѣетъ огромное вліяніе на проявленія той или другой характерной черты въ его соединеніяхъ, то количеству углерода въ частицѣ принадлежитъ, на оборотъ, довольно ограниченное химическое значеніе. Въ самомъ дѣлѣ, число паевъ угля и ихъ взаимная группировка измѣняютъ сильно физическія свойства,—на различной группировкѣ угля основываются интересные случаи изомеріи,—но главная химическая функція частицы остается одна и та же, лишъ бы сохранялась химическая группировка остальныхъ составныхъ частей. Достаточно вспомнить для доказательства, что существуютъ алкоголи и предѣльные, и ароматическіе, и что количество угля въ нихъ измѣняется отъ 1 до 60 паевъ, а можетъ быть—въ предѣлахъ еще болѣе широкихъ.

Тѣмъ не менѣе, увеличеніе количества непосредственно-соединенныхъ углеродныхъ паевъ въ частицѣ—вос-

хожденіе къ гомологамъ или изологамъ болѣе и болѣе сложнымъ составляетъ не маловажную химическую задачу, разрѣшеніе которой далось и дается не вдругъ, между тѣмъ какъ обратный аналитическій ходъ, дѣйствіемъ возвышенной температуры, а, въ особенности, окисленіемъ (échelle de combustion, Gerhardt'a)—почти не представляетъ затрудненій. Правда, возвышенная температура, разрушитель большинства углеродистыхъ частицъ, является иногда дѣятелемъ усложняющимъ,—производящимъ, по преимуществу, прочныя группировки углеродныхъ паевъ (продукты сухой перегонки—бензолъ, нафталинъ и т. п.), но между этими синтезами и синтезами въ силу обмѣнныхъ реакцій и т. п. лежитъ цѣлая бездна. Въ одномъ случаѣ происходитъ масса веществъ и ходъ ихъ образованія, вмѣстѣ съ возможностью сужденія о ихъ строеніи, остается вполнѣ не доступнымъ; въ другомъ, разумный выборъ реакцій ведетъ къ происхожденію частицъ съ сложностью напередъ извѣстною, съ строеніемъ заранѣе опредѣленнымъ.

Послѣдніе, чистые синтезы основываются преимущественно или на обмѣнномъ разложеніи частицъ, при которомъ, какъ съ той такъ и съ другой стороны, элиминируются, въ видѣ неорганическихъ соединеній, паи бывшіе въ непосредственномъ соединеніи съ углемъ, и единицы сродства этого угля дѣйствуютъ взаимно (образованіе ціанистыхъ соединеній и синтезъ изъ нихъ кислотъ и аминовъ, двойныя разложенія съ цинкэфиломъ, цинкмэфиломъ, двойныя разложенія фосгена съ углеводородами и проч.), или—на отнятіи у двухъ частицъ—иногда же на перемѣщеніи въ нихъ извѣстныхъ паевъ или группъ, вліяніемъ опредѣленнаго дѣятеля, при чемъ происходятъ группы, одаренныя свободнымъ углероднымъ сродствомъ и взаимнодѣйствующія въ моментъ образованія (синтезъ ароматическихъ углеводородовъ, синтезъ кислотъ изъ феноловъ и углекислоты и т. п.) Есть наконецъ случаи, едва-ли не болѣе еще замѣчательные, но къ сожалѣнію не разработанные, основывающіеся на специальномъ свойствѣ извѣстной группы дѣйствовать своимъ углемъ на уголь другихъ группъ, вызывая для того перегруппировку въ химическомъ

строеніи. Таковы: образованія коричной кислоты и ацетона, помощію хлористаго ацетена — тѣла безспорно заслуживающаго большаго вниманія и болѣе прилежнаго изученія, чѣмъ тѣ, которыхъ предметомъ оно было до нынѣ.

Вліяніе химическаго положенія углерода въ частицѣ.

307. Порядокъ непосредственнаго химическаго взаимнодѣйствія углеродныхъ паевъ въ частицѣ имѣетъ, какъ замѣчено выше, мало вліянія на ея главные химическіе признаки, но за то, какъ кажется, этимъ порядкомъ условливается въ значительной степени вмѣстѣ съ изомеріей натура болѣе простыхъ органическихъ продуктовъ, бывающихъ результатомъ дѣйствія на частицу разрушительныхъ вліяній (напр. сильнаго окисленія и т. п.) и, вмѣстѣ—большая или меньшая склонность частицы къ распаденію. Здѣсь, къ сожалѣнію, еще такъ мало фактовъ, что рано было бы искать въ нихъ правильностей, но различіе продуктовъ окисленія изомерныхъ третичныхъ алкоголей (см. приб. къ § 131),—изомерныхъ гомологовъ бензола (см. приб. къ § 115),—прочность ароматическихъ веществъ сравнительно съ предѣльными,—еще большая прочность нафталина и т. п. достаточно обнаруживаютъ значеніе группировки углеродныхъ паевъ.

Что касается зависимости связи углероднаго пая съ другими такими же паями отъ натуры тѣхъ элементовъ, которые соединены съ первымъ, то здѣсь выдается въ особенности вліяніе кислорода и азота. Кислородъ, если онъ связанъ съ паемъ угля обѣими единицами сродства, по видимому, вообще ослабляетъ связь этого пая съ остальнымъ углемъ и увеличиваетъ его стремленіе къ окончательному окисленію: группа СО, находящаяся въ составѣ, подъ окисляющимъ вліяніемъ (напр. электролиза, перекисей и проч.) вообще легко даетъ начало углекислотѣ. Присутствіе въ частицѣ пая азота, дѣйствующаго на уголь болѣе чѣмъ одной единицей сродства, или—пая угля, находящагося въ такомъ же отношеніи къ азоту, обозначается, съ своей стороны, образованіемъ ціанистыхъ соединеній, когда частица распадается вслѣдствіе возвышенной температуры. Въ самомъ дѣлѣ, ціанистыя соединенія появля-

ются не только изъ тѣхъ частицъ, гдѣ группа (CN)' уже была готова, но и во многихъ другихъ случаяхъ. Происхожденіе этихъ соединеній—образованіе группы CN—облегчается, если ему благопріятствуетъ стремленіе аміакальнаго водорода къ соединенію съ кислородомъ окисленнаго угля (переходъ амидовъ въ нитрилы).

Вліяніе натуры, количества и химическаго положенія водорода въ частицѣ.

307. По своей одноатомности, водородъ, разумѣется, не можетъ оказывать вліянія на усложненіе углеродистыхъ частицъ, а между тѣмъ, онъ присутствуетъ въ большинствѣ ихъ; и вотъ—причина, почему часто, такъ естественно и удобно, вещества болѣе сложныя, при сравненіи съ своими простѣйшими аналогами, могутъ быть разсматриваемы какъ продукты замѣщенія водорода послѣднихъ различными группами. Аналогія замѣмѣщеннныхъ продуктовъ (содержащихъ паи другихъ элементовъ вмѣсто водорода) со своими нормальными веществами естественно остается особенно явною, если замѣщающіе паи одноатомны (напр. галоиды) какъ самъ водородъ и гдѣ, слѣдовательно, замѣщеніе не повело за собою никакихъ усложененій —никакихъ существенныхъ перемѣнъ въ строеніи частицы.

Значеніе способа химическаго помѣщенія водорода въ составѣ углеродистаго вещества весьма важно; въ подтвержденіе стоитъ указать здѣсь только различіе водорода углеводородистыхъ группъ, водорода воднаго и аміакальнаго.

Въ непосредственное соединеніе съ углемъ водородъ вводится не легко (см. синтезъ углеводородовъ); прибавка его къ углю готовыхъ органическихъ частицъ удается лишь въ состояніи выдѣленія и, въ особенности,—при выдѣленіи водорода щелочными металлами (амальгамой натрія). Водородъ, соединившись съ углемъ, отдѣляется отъ него трудно; отдѣленіе это совершается по преимуществу подъ вліяніемъ хлора и брома (охлореніе, обромленіе) да сѣрнаго ангидрида (образованіе сульфосоединеній), иногда же—и щелочными металлами (замѣщеніе H въ ацетилѣ натріемъ). Этотъ, именно, непосредственно-связанный съ углемъ водородъ и назывался *металептическимъ* въ отличіе отъ *сочетательнаго*

(воднаго, амміакальнаго) водорода. Замѣщеніе металептическаго водорода составляло *металептическое замѣщеніе*.—Вліяніе количества водорода металептическаго на главную химическую функцію частицы—нерѣзко; въ поясненіе опять достаточно указать на явленіе гомологіи и изологіи; оно важнѣе впрочемъ, чѣмъ можетъ казаться съ перваго взгляда. Въ самомъ дѣлѣ, количество водорода прямо-связаннаго съ углемъ условливаетъ число возможныхъ случаевъ его размѣщенія по отношенію къ углю, а слѣдовательно — и число настоящихъ изомеровъ. Вліяніе различія въ этомъ размѣщеніи, съ своей стороны, выражается въ различіи свойствъ изомерныхъ тѣлъ, а это различіе немаловажно какъ по отношенію къ физическимъ, — такъ и по отношенію къ химическимъ свойствамъ веществъ. Доказательствомъ служитъ изомерія алкоголей и ихъ дѣленіе на первичные, вторичные и проч. — Натура паевъ, присутствующихъ въ частицѣ, по видимому, иногда можетъ имѣть на водородъ соединенный съ углемъ опредѣленное вліяніе, дѣлая его напр. болѣе склоннымъ къ обмѣну (водородъ нитроформа и нитрованныхъ ацетонитриловъ).

Водородъ, прямо-соединенный съ кислородомъ (водный) рѣзко вліяетъ на свойства частицы по своей особенной склонности къ обмѣну. Эта склонность, притомъ, находится въ значительной зависимости отъ натуры другихъ паевъ, хотя и не соединенныхъ прямо съ кислородомъ удерживающимъ водородъ, но присутствующихъ въ частицѣ. Доказательствомъ будетъ различіе воднаго водорода алкоголей и кислотъ вообще, или—кислотъ нормальныхъ и кислотъ охлоренныхъ и т. п. Иногда, и количество или способъ химическаго размѣщенія паевъ въ радикалѣ, удерживающемъ водный остатокъ, можетъ вліять на характеръ водорода, находящагося въ послѣднемъ (напр. различіе воднаго водорода алкоголей и феноловъ). Всѣ эти случаи зависимости свойствъ отъ химическаго помѣщенія водяныхъ остатковъ стоятъ въ числѣ важныхъ причинъ изомеріи. Характеристическое замѣщеніе воднаго водорода при дѣйствіи металлическихъ окисловъ—или легкое выдѣленіе его щелочнымъ металломъ—, выдѣленіе его вмѣстѣ съ кислородомъ и замѣ-

щеніе галоидомъ подъ вліяніемъ галоидоводородныхъ кислотъ (особенно—іодоводородной), а, въ особенности, такое же выдѣленіе и замѣщеніе дѣйствіемъ галоидныхъ соединеній фосфора—вообще достаточно характеризуютъ присутствіе воднаго водорода. Къ этому присоединяется еще обыкновенно выдѣленіе воднаго водорода и кислорода въ видѣ воды, или просто нагрѣваніемъ, или, по крайней мѣрѣ—дѣйствіемъ веществъ, имѣющихъ стремленіе къ соединенію съ водою (фосфорнымъ ангидридомъ и т. п.).—Количество воднаго водорода въ частицѣ, съ своей стороны, значитъ много: имъ условливается то, сколько разъ могутъ происходить съ частицей опредѣленныя характеристическія превращенія (атомность, основность).—

Присутствіе въ частицѣ водорода, соединеннаго непосредственно съ азотомъ (аммiакальнаго) выдается менѣе рѣзко, нежели присутствіе воднаго водорода. Тоже самое можно сказать и о количествѣ аммiакальнаго водорода. Обстоятельство это условливается тѣмъ, что наиболѣе характеристичныя функціи аммiакальныхъ производныхъ опредѣляются не водородомъ, какъ въ гидратахъ, а присутствіемъ азота; функціи же, условливаемыя аммiакальнымъ водородомъ. разсматриваются какъ второстепенныя.—Между тѣмъ однакоже, зависимость этихъ послѣднихъ отъ его присутствія и его количества — довольно-значительна (эфилированіе аминовъ, металлозамѣщенныя производныя амидовъ).— Также существуетъ и зависимость аммiакальнаго водорода отъ натуры другихъ элементовъ (кромѣ углерода), присутствующихъ въ частицѣ,—зависимость условливающая нерѣдко изомерію. Къ явленіямъ этой зависимости относится напр. вымѣниваемость аммiакальнаго водорода амидовъ и имидовъ на металлъ, не имѣющая мѣста въ аминахъ. Для послѣднихъ, обмѣнъ аммiакальнаго водорода на алкогольные радикалы служитъ и лучшимъ признакомъ его присутствія, и мѣриломъ его количества. Далѣе, для аммiакальнаго водорода вообще характеристична выдѣляемость, вмѣстѣ съ азотомъ, дѣйствіемъ азотистаго ангидрида съ водою,—реакція, ведущая обыкновенно къ образованію гидратовъ. Также характерис-

тична, для пары паевъ водорода (находящагося въ остаткѣ H_2N) аминнаго, замѣщаемость (вмѣстѣ съ паемъ водорода, бывшаго въ связи съ углемъ) паемъ азота—образованіе діазосоединеній.—

Въ соединеніяхъ аммонійнаго типа, послѣдній изъ паевъ водорода (4-й пай, аммонійный), соединенный съ азотомъ, обыкновенно отличается менѣе прочною связью и способностью выдѣляться особливо отъ остальныхъ амміакальныхъ паевъ водорода (выдѣленіе аминовъ изъ солей замѣщенныхъ аммоніевъ).

Значеніе кислорода въ углеродистыхъ тѣлахъ.

308. По своей двуатомной натурѣ, и по распространенію въ массѣ углеродныхъ соединеній, кислородъ, по преимуществу, есть тотъ элементъ, который связываетъ углеродистые остатки и производитъ нецѣльныя (*сочетанныя*) частицы. Отсюда—понятно, почему замѣщеніе воднаго водорода радикалами, дающее начало нецѣльнымъ частицамъ, представляетъ одинъ изъ обыкновеннѣйшихъ случаевъ сочетательнаго замѣщенія,—замѣщенія, при которомъ, въ противоположность металептическому, сохраняется обособленность связываемыхъ радикаловъ. Пай кислорода самъ по себѣ, разумѣется, способенъ связать только два радикала, но благодаря многоатомности угля и зависящей отъ того многоатомности радикаловъ, въ частицу можетъ входить много паевъ кислорода, и такъ какъ каждый изъ нихъ способенъ служить связывающимъ паемъ, то помощію кислорода достигается иногда неопредѣленно-большое скопленіе радикаловъ въ частицѣ (поли-эфиленные алкоголи и т. п.). Независимо отъ атомности кислорода, его присутствіемъ въ значительной степени условливается характеръ частицъ. Количество кислорода является, въ этомъ отношеніи, имѣющимъ болѣе рѣзкое, осязательное вліяніе, чѣмъ, напр., количество присутствующаго водорода. Способъ помѣщенія кислорода въ частицѣ также играетъ важную роль. Къ тому же изъ числа органогеновъ (угля, водорода, кислорода и азота—обыкновенныхъ элементарныхъ составныхъ частей углеродистыхъ веществъ) кислородъ—единственный элементъ, во многихъ случаяхъ лег-

ко и прямо вступающій въ составъ частицы этихъ веществъ (окисленіе алкоголей и альдегидовъ и проч.).

Кислородъ, соединенный съ углемъ обѣими единицами сродства вообще стремится придать частицѣ кислотный оттѣнокъ: если она, содержа водородъ вмѣсто кислорода, была бы щелочна, то теперь щелочныя свойства или выражены въ ней очень слабо, или совсѣмъ отсутствуютъ; если же частица была кисла, то кислотность, вмѣстѣ съ количествомъ кислорода, прибываетъ. Вообще, вещество, обогащаясь кислородомъ, теряетъ склонность къ взаимнодѣйствію съ кислотными тѣлами, и пріобрѣтаетъ способность реагировать сь веществами щелочными.

Особенный характеръ принадлежитъ, повидимому, кислороду, помѣщенному въ группѣ (CHO)'—и въ нѣкоторыхъ другихъ случаяхъ (въ окиси эфилена и т. п.)—характеръ условливающій особенную функцію частицъ, гдѣ эта группа находится. Пай кислорода здѣсь обладаетъ характеристичною подвижностью—свойствомъ оставаясь соединеннымъ съ своимъ углемъ половиною сродства,—дѣйствовать другою половиною на новые паи или группы (окисленіе альдегидовъ, переходъ ихъ въ полимеры, образованіе гидратаминовъ, поли-эфиленныхъ алкоголей и проч.).

Введеніе кислорода въ соединеніе съ углемъ частицы и увеличеніе его количества въ составѣ веществъ достигается или прямымъ окисленіемъ (дѣйствіе кислорода воздуха, особенно при помощи губчатой платины,—озона;—металлическихъ перекисей и кислотъ: перекиси марганца съ сѣрной кислотой, двухромокислаго калія съ тойже кислотой, азотной кислоты и т. п.) или—двойнымъ разложеніемъ (обмѣнное разложеніе галоидныхъ производныхъ съ окислами и т. п.). Уменьшеніе количества такого же кислорода—и, вмѣстѣ, обыкновенно, замѣщеніе его водородомъ—имѣетъ мѣсто подъ вліяніями сильно-возстановляющими, особенно—при дѣйствіи насцированнаго (выдѣляющагося) водорода. Оно же иногда можетъ быть достигаемо косвенно: сначала — обмѣномъ на хлоръ (дѣйствіемъ PCl_5), потомъ

дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода или, вообще, двойными разложеніями.

Значеніе кислорода водяныхъ остатковъ уже было охарактеризовано (см. предыд. §), и остается прибавить только, что кислородъ водяныхъ остатковъ замѣщенныхъ т. е. такіе паи его, которые служатъ связью между радикалами, отличаются способностью, при участіи элементовъ воды, иногда же и при содѣйствіи нѣкоторыхъ другихъ реагентовъ (щелочей, кислотъ), отдѣлять одинъ изъ связуемыхъ радикаловъ и, вмѣсто него, принимать пай водорода (распаденіе ангидридовъ и ангидро-гидратовъ на гидраты). Въ рѣдкихъ случаяхъ, связывавшій кислородъ, вмѣсто перехода въ водяной остатокъ, присоединяется обѣими единицами своего сродства къ углю одного изъ отдѣляющихся радикаловъ; тогда вмѣсто гидрата, распаденіемъ нецѣльной частицы, рождается ангидридъ (разложеніе сложныхъ эфировъ альдегидныхъ и кетонныхъ).—Образованіе нецѣльныхъ частицъ, введеніемъ въ частицы связующаго кислорода, обыкновенно происходитъ послѣдовательными двойными разложеніями: сначала — образованіемъ гидрата, потомъ—замѣщеніемъ его водорода. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ введеденіе это удается и сразу, однимъ двойнымъ разложеніемъ (напр. образованіе простыхъ эфировъ помощію алкогольнаго галоид-ангидрида и безводнаго металлическаго окисла).

Кислородъ, соединенный съ азотомъ, вообще, вліяетъ на химическую функцію частицы менѣе, чѣмъ кислородъ, помѣщенный въ ней другимъ образомъ (нитропродукты). Онъ можетъ однакоже усиливать вымѣниваемость водорода. Свойства этаго кислорода весьма характеристичны; рыхлость его связи выражается при возвышенной температурѣ въ сожигающемъ дѣйствіи на другіе элементы частицы. Замѣщаемость кислорода группы NO_2 водородомъ H_2, при возстановляющихъ вліяніяхъ (амидопродукты—изъ нитропродуктовъ), отдѣленіе его дѣйствіемъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали или амальгамой натрія (образованіе азосоединеній) составляютъ признаки довольно рѣзкіе и опредѣленные.

309. Различные способы помѣщенія азота въ частицѣ углеродистыхъ веществъ указаны выше: изъ числа ихъ, четыре охарактеризованы въ общемъ очеркѣ азотистыхъ органическихъ соединеній (см. § 250); пятый представляютъ нитрованныя тѣла. Какъ особый случай могутъ быть еще указаны нитрозосоединенія (см. § 126), но свѣденія о представителяхъ этаго рода веществъ нынѣ еще чрезвычайно ограничены.—Дѣйствуя тремя единицами сродства, азотъ, въ двухъ изъ этихъ случаевъ, бываетъ причиной усложненія частицы: въ аммiакальныхъ производныхъ (вторичныхъ и третичныхъ) онъ, связывая радикалы, является причиной образованія нецѣльной частицы амміакальнаго типа,—съ другой стороны, удвоенность частицы азопроизводныхъ въ сравненіи съ нормальнымъ веществомъ безъ сомнѣнія зависитъ также отъ вліянія азота. Когда пай азота дѣйствуетъ тремя единицами сродства, то, изъ числа обыкновенныхъ элементарныхъ, составныхъ частей органическихъ тѣлъ, онъ, по видимому, обнаруживаетъ всего болѣе сродства къ водороду. Для того чтобъ соединиться съ этимъ элементомъ частію своего сродства, азотный пай нерѣдко бываетъ, какъ кажется, способенъ оставлять нѣкоторые изъ углеродныхъ паевъ, съ которыми онъ былъ соединенъ (ср. §§ 252, 261 и 257). Четвертая единица сродства азотнаго пая тоже можетъ являться причиною удерживающею особый радикалъ въ частицѣ (въ сполна-замѣщенныхъ аммоніяхъ), но случаевъ, гдѣ бы и пятая единица азотнаго сродства насыщалась углемъ радикала—неизвѣстно. Когда 4 единицы азотнаго сродства насыщены, то пятая, повидимому, получаетъ особенную склонность къ соединенію съ паями и группами характера кислотнаго или, по крайней мѣрѣ—такими, которыя способны играть кислотную роль. Эти двѣ послѣднія аммонійныя (4-я и 5-я) единицы сродства азота обыкновенно остаются способными дѣйствовать, каковъ бы ни былъ способъ помѣщенія въ частицѣ азотнаго пая фунгирующаго тремя единицами сродства. Обстоятельство это придаетъ большинству азотистыхъ частицъ характеристичную склонность къ прямымъ соединеніямъ, преимущественно—съ кислотами. Съ этой

Значеніе азота въ углеродистыхъ тѣлахъ.

точки зрѣнія, становится понятно, что число частицъ присоединенныхъ прямо частицей азотистаго вещества находится въ непосредственной зависимости отъ количества содержашихся въ ней паевъ азота. Но такъ какъ величина склонности азотистыхъ паевъ къ этому роду соединеній зависитъ отъ вліянія остальныхъ составныхъ частей вещества, а положеніе азотныхъ паевъ, по отношенію къ этимъ составнымъ частямъ, можетъ быть не одинаково, то иногда число частицъ кислоты, присоединенныхъ частицей азотнаго тѣла, можетъ и не отвѣчаетъ числу паевъ азота, или, изъ этихъ послѣднихъ, одни обнаруживаютъ болѣе—, другіе—менѣе склонности къ присоединенію кислотныхъ частицъ.—

Способы введенія азота въ углеродистыя вещества и помѣщенія его въ нихъ тѣмъ или другимъ образомъ, а также—зависимость свойствъ отъ этаго помѣщенія и отъ количества вошедшаго азота—видны изъ сдѣланнаго выше описанія различныхъ разрядовъ азотистыхъ органическихъ соединеній.

Значеніе галоидовъ въ углеродистыхъ тѣлахъ.

310. Входя въ органическія частицы, галоиды, по своей одноатомности, не измѣняютъ ихъ строенія (*). Отсюда—возможность ближайшаго сопоставленія каждаго углеродистаго вещества съ его галоидными производными. За то химическія отношенія углеродныхъ веществъ часто значительно измѣняются съ появленіемъ въ частицѣ галоидовъ. Два изъ этихъ элементовъ—хлоръ и бромъ—принадлежатъ, вслѣдъ за кислородомъ, къ числу элементовъ наиболѣе легко вводимыхъ въ составъ углеродистыхъ тѣлъ,—въ соединеніе съ ихъ углемъ. На оборотъ, по энергіи своего сродства къ различнымъ—преимущественно, металлическимъ—элементамъ, галоиды сравнительно-легко могутъ быть замѣняемы въ углеродистыхъ тѣлахъ другими паями или группами. Правда, ихъ присутствіе въ частицѣ галоидныхъ производныхъ (гдѣ они соединены непосредственно съ углемъ) часто

(*) Исключеніе составляетъ только одно изъ нынѣ извѣстныхъ органическихъ соединеній—*уксусно-кислый іодъ* (см. § 228).

не можетъ быть обнаружено быстро, обыкновенными реагентами, но двойное разложеніе галоидосодержащей частицы вообще все-таки можетъ совершиться при тѣхъ или другихъ условіяхъ.

Необходимо замѣтить что болѣе или менѣе легкая вымѣниваемость галоида, соединеннаго съ углемъ, находится въ значительной зависимости отъ другихъ составныхъ частей вещества. Въ самомъ дѣлѣ, въ кислотныхъ хлорангидридахъ, хлоръ группы (COCl)' отдѣляется отъ угля весьма легко,—легче чѣмъ хлоръ металлическихъ соединеній. Содержаніе это служитъ доказательствомъ вліянія присутствующаго кислорода на характеръ галоида. Съ другой стороны, самый способъ химической группировки угля и водорода въ галоидосодержащихъ безкислородныхъ частицахъ тоже вліяетъ на отношенія галоида: хлоръ хлорангидридовъ принадлежащихъ нормальнымъ алкоголямъ (эфильному, амильному), при нагрѣваніи съ водою, вымѣнивается на водяной остатокъ весьма медленно и трудно, а хлорангидридъ тримэфил-карбинола (третичнаго бутильнаго алкоголя), при тѣхъ же условіяхъ, превращается въ этотъ алкоголь легко и быстро (Бутлеровъ).

Общіе способы введенія галоидовъ въ органическія тѣла уже извѣстны читателю (см. §§ 119 и 202), но въ особенности стоитъ замѣтить, что при всемъ химическомъ сходствѣ хлора и брома, ихъ замѣщающее дѣйствіе не всегда одинаково. Хотя общія заключенія здѣсь еще и не возможны, но можно утверждать, что результаты охлоренія и обромленія находятся въ правильной зависимости отъ химическаго расположенія водородныхъ паевъ, т. е. отъ того, какое именно изомерное видоизмѣненіе подвергается реакціи, а замѣщеніе тѣхъ или другихъ паевъ водорода, если охлоряется или обромляется одно и тоже вещество, условливается, съ одной стороны, натурою галоида, съ другой—самымъ ходомъ замѣщенія. Въ доказательство значенія двухъ послѣднихъ моментовъ, могутъ быть приведены интересные факты относящіеся къ веществамъ, которыхъ происхожденіе уже видно изъ ихъ названій. *Трибромгидринъ глицерина*, *трехбромистый аллилъ*, *двуобромленный бро-*

мистый изопропилъ и *однобромленный двубромистый пропиленъ*, отвѣчающіе формулѣ $C_3H_5Br_3$, всѣ *изомерны* между собою, а соотвѣтствующіе имъ хлористые продукты, приготовленные тѣми же самыми различными способами--всѣ представляютъ *одно и то же* тѣло (Linnemann) Далѣе, *однобромленный бромистый изопропилъ* и *двубромистый пропиленъ* тожественны, но при сильномъ, сразу произведенномъ обромленіи бромистаго изопропила можно получить *трехобромленный бромистый изопропилъ* и продуктъ этотъ оказывается изомернымъ, а не тожественнымъ *съ двуобромленнымъ двубромистымъ пропиленомъ*.

Особеннаго вниманія заслуживаетъ то обстоятельсто, что хотя іодозамѣщенные продукты и аналогичны съ хлористыми и бромистыми, но способы ихъ образованія совершенно не похожи и, до нѣкоторой степени, даже противоположны способамъ образованія послѣднихъ (ср. §§ 166 и 102).—Также и отношенія іода, находящагося въ соединеніи съ углемъ органическихъ веществъ, отличаются нерѣдко отъ отношеній хлора и брома: іодистыя соединенія легче отдаютъ галоидъ и болѣе склонны къ двойнымъ разложеніямъ: помощью ихъ иногда удается достигнуть реакцій, не имѣющихъ мѣста съ охлоренными и обромленными аналогами. Напр. чистыя реакціи цинкорганическихъ соединеній удаются въ извѣстныхъ случаяхъ съ іодозамѣщенными тѣлами, но нейдутъ съ хлористыми. Причина заключается здѣсь, кажется, преимущественно, въ измѣняющемъ дѣйствіи хлористаго цинка, въ моментъ образованія, на органическую частицу,—дѣйствіи, не свойственномъ цинку іодистому.

Количество галоида, вошедшаго въ органическую частицу, подобно количеству водяныхъ остатковъ, разумѣется условливаетъ то, какое число разъ можетъ повториться опредѣленное обмѣнное разложеніе, или—какъ вообще выражаются—атомность вещества. Подъ этимъ выраженіемъ можно разумѣть собственно атомность остатка, соединеннаго съ галоидомъ—атомность очевидно находящуюся въ прямой связи съ количествомъ галоида, присутствующаго въ частицѣ или способнаго при-

соединиться къ ней. Кромѣ этаго значенія, присутствующій галоидъ вліяетъ на химическія отношенія другихъ элементарныхъ составныхъ частей тѣла. Вліяніе это походитъ на вліяніе кислорода: съ увеличеніемъ количества галоида характеръ частицы принимаетъ оттѣнокъ болѣе и болѣе кислотный.

Въ прямомъ соединеніи не съ углемъ, а съ другими элементами, галоиды тоже встрѣчаются въ углеродистыхъ веществахъ. Въ этихъ случаяхъ, ихъ паямъ принадлежитъ характеръ аналогичный тому, которымъ они обладаютъ въ безуглеродныхъ соединеніяхъ тѣхъ же элементовъ. Въ соединеніи съ кислородомъ галоиды бываютъ рѣдко и отличаются тогда легкою выдѣляемостью (ср. § 228). Соединенія съ азотомъ (въ замѣщенныхъ аммоніяхъ, а можетъ быть—и въ галоидныхъ соединеніяхъ ціана) съ металлами и т. п. (въ хлористыхъ соединеніяхъ металлорганическихъ группъ) галоиды вообще являются способными вступать въ обмѣнъ легко и быстро, а слѣдовательно и обнаруживаться обыкновеными реагентами. Исключеніе составляетъ хлоръ, соединенный съ окисленной сѣрой (въ хлорангидридахъ сульфокислотъ), вымѣнивающійся труднѣе, чѣмъ хлоръ простыхъ кислотныхъ хлорангидридовъ.

Значеніе различныхъ элементовъ входящихъ въ составъ органическихъ веществъ.

311. Кромѣ такъ называемыхъ органогеновъ—угля, водорода, кислорода, азота—, и кромѣ галоидовъ, о которыхъ было сейчасъ говорено—всѣ остальные элементы способны входить въ составъ углеродистихъ частицъ, но не для всѣхъ нихъ извѣстны соединенія, въ которыхъ бы они находились въ прямой связи съ углемъ. Будучи связаны съ углеродистыми группами посредственно—помощію кислорода, азота и т. п.—элементы обыкновенно оказываютъ тѣ же химическія отношенія, какъ и въ безуглеродныхъ своихъ соединеніяхъ (таковы напр. соли органическихъ кислотъ съ различными металлами, соли органическихъ щелочей съ минеральными кислотами и проч). Наименѣе строго прилагается это правило къ сложнымъ эфирамъ минеральныхъ кислотъ, изъ которыхъ кислоты эти не выдѣляются такъ быстро, какъ это бываетъ съ солями (см. §§ 428 и 232). Въ

этомъ содержаніи сложныхъ эфировъ обнаруживается свойство гидрогенизированнаго угля трудно разставаться съ тѣми паями, которые соединены съ нимъ,—свойство иногда не принадлежащее углю окисленному.—Настоящимъ помѣщеніемъ элементовъ въ составъ органической частицы признается обыкновенно случай непосредственнаго соединенія ихъ съ углеродомъ, какъ это бываетъ напр. въ металлорганическихъ веществахъ. Эти именно случаи характеризуются большею частію тѣмъ, что присутствіе элемента перестаетъ обнаруживаться непосредственно дѣйствіемъ обыкновенныхъ реагентовъ.—Способность такого соединенія съ углеродомъ принадлежитъ, по видимому, не всѣмъ элементамъ, по крайней мѣрѣ для нѣкоторыхъ изъ нихъ вовсе неизвѣстны производныя этаго рода.—Если элементъ многоатоменъ, то, соединившись частію своего сродства съ углеродомъ, онъ можетъ связывать остальною частію различные другіе паи, съ которыми онъ способенъ соединяться. Эти последніе, поступая такимъ образомъ въ частицу, пріобрѣтаютъ тѣ или другіе опредѣленные признаки, смотря по натурѣ элемента, ихъ связывающаго. Такъ напр. для водорода въ остаткѣ (HS)' характеристична способность съ особенною легкостью вымѣниваться на металлы,—способность присущая ему и въ частицѣ сѣроводорода. Самое присутствіе остатка (HS)' въ углеродистыхъ частицахъ, очевидно, основывается на способности сѣры соединяться съ водородомъ, и понятно, что если бы сѣра не могла вовсе образовать водородистыхъ соединеній, то существованіе меркаптановъ сдѣлалось бы не возможнымъ. Основываясь на подобныхъ соображеніяхъ, не трудно видѣть, что многія изъ частицъ, которыхъ существованіе покажется возможнымъ, если принимать во вниманіе одну только атомность элемента, несуществуютъ на дѣлѣ потому, что натура этаго элемента и вліяніе на него другихъ составныхъ частей вещества дѣлаютъ его неспособнымъ къ соединенію съ тѣмъ или другимъ изъ элементовъ. Сюда относятся вѣроятно: несуществованіе (или, по крайней мѣрѣ, затруднительность образованія, вслѣдствіе которой тѣла эти еще неполучены) соединеній

$\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}Zn$, $\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}Hg$, $\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}Sn$, $\left.\begin{matrix}R_3'\\H\end{matrix}\right\}Sn$, $\left.\begin{matrix}R_2\\H_2\end{matrix}\right\}Sn$ и проч.

а также—первичныхъ и вторичныхъ арсиновъ и стибиновъ и т. п. (ср. § 30).—Далѣе, руководясь тѣми же соображеніями, нетрудно видѣть, что аналогіи, существующія напр. между нѣкоторыми углеродистыми частицами, заключающими только одни органогены, и между опредѣленными металлорганическими производными извѣстныхъ элементовъ—едва-ли бы могли имѣть мѣсто для нѣкоторыхъ другихъ металлорганическихъ производныхъ тѣхъ же элементовъ. Такъ напр., роль кремнія въ его органическихъ производныхъ и роль угля въ тѣлахъ соотвѣтствующаго строенія безпорно имѣютъ много сходства; съ другой стороны, какъ уголь, такъ и кремній—оба могутъ соединяться съ водородомъ, но характеръ углеводородовъ и водородистаго кремнія (газа самовозгарающагося на воздухѣ) далеко не одинаковъ;—основываясь на этомъ, приходится ожидать, что значеніе пая кремнія можетъ походить на значеніе углероднаго пая до тѣхъ поръ только, пока все его сродство насыщается (какъ это бываетъ въ кремне-органическихъ веществахъ, извѣстныхъ нынѣ) углемъ; но если способны существовать и такія кремне-органическія соединенія, гдѣ пай кремнія, играя извѣстную роль, будетъ связанъ, частію, съ углемъ, частію, съ водородомъ,—то эти соединенія едвали будутъ походить на тѣ органическія тѣла, въ которыхъ, при соотвѣтствующемъ строеніи, та же извѣстная роль принадлежитъ паю углерода.

Зависимость свойствъ отъ строенія и состава вообще. Схематическое опредѣленіе строенія.

312. *Химическая натура сложнаго вещества опредѣляется натурой и количествомъ составныхъ частей и химическимъ строеніемъ его частицы* (см. § 48); но химическій характеръ сложнаго вещества слагается (см. § 69) изъ химическихъ отношеній его элементарныхъ составныхъ частей. Согласно этому,—и познакомившись съ изложенными въ предыдущихъ главахъ фактами въ ихъ взаимной зависимости, обративъ также вниманіе на предложенныя, въ послѣднихъ параграфахъ, попытки

обобщеній,—читатель безъ сомнѣнія найдетъ правильнымъ нѣкоторое измѣненіе приведеннаго правила. Правилу этому можетъ быть данъ теперь слѣдующій видъ: *химическія отношенія каждаго элементарнаго пая, находящагося въ сложномъ тѣлѣ, опредѣляются, съ одной стороны, его натурой и способомъ химическаго помѣщенія въ частицѣ, съ другой—натурой, количествомъ и химическимъ расположеніемъ остальныхъ паевъ, заключенныхъ въ той же частицѣ.*—Химическую натуру элементовъ еще приходится пока изучать просто, не пускаясь въ объясненіе ея сущности, но что касается вліянія химическаго помѣщенія элементарнаго пая въ частицѣ на его свойства, и вліянія на эти свойства другихъ элементарныхъ составныхъ частей той же частицы—то здѣсь, какъ читатель видѣлъ, могутъ быть подмѣчены извѣстныя правильности и формулированы нѣкоторыя обобщенія. Обобщенія эти еще очень шатки и поверхностны, но руководясь ими, уже нерѣдко можно, съ достаточной вѣроятностью, дѣлать заключенія о химическомъ строеніи вещества по его превращеніямъ и, наоборотъ, предвидѣть до нѣкоторой степени свойства тѣла, имѣющаго опредѣленное, извѣстное химическое строеніе.—При большей разработкѣ, такія обобщенія, безъ сомнѣнія, пріобрѣтутъ болѣе твердыя основанія,—болѣе опредѣленный видъ и заслужатъ названіе законовъ.

Съ другой стороны, отысканіе всевозможныхъ случаевъ химическаго сочетанія паевъ въ частицахъ,—случаевъ удовлетворяющихъ требованью одной только атомности элементовъ—составляетъ чисто-схематическую задачу, разрѣшаемую напр. (для менѣе сложныхъ частицъ, покрайней мѣрѣ) довольно просто тѣмъ, что принявъ за исходную точку извѣстный, дѣйствительно-существующій углеводородъ со всѣми его изомерными видоизмѣненіями, можно для каждаго изъ этихъ видоизмѣненій брать всевозможные случаи замѣщенія водорода, сначала, элементарными паями, потомъ—различными безуглеродными остатками и наконецъ,—радикалами болѣе и болѣе сложными. Само собою разумѣется, что употребляя такой искуственный пріемъ, необходимо каждый

разъ вникать въ химическое строеніе, изображаемое полученной формулой, для того чтобы избѣгнуть ошибокъ, и не принять за выраженіе дѣйствительно-различныхъ случаевъ строенія формулъ происшедшихъ различными замѣщеніями, но въ сущности представляющихъ частицы строенія тожественнаго. — При помощи соотвѣтственныхъ реакцій, остается далѣе искать дѣйствительнаго полученія частицъ, формулы строенія которыхъ найдены заранѣе и которыя еще неизвѣстны. Безъ сомнѣнія окажется не мало веществъ, кажущихся возможными съ точки зрѣнія атомности и строенія, но неспособныхъ существовать въ дѣйствительности (ср. §§ 46 и 49), и это несуществованіе, при достаточномъ количествѣ собранныхъ фактовъ, конечно сдѣлается источникомъ новыхъ обобщеній, правильностей и законовъ. Такова, кажется, одна изъ важныхъ задачъ химіи, представляющаяся ей въ недалекомъ будущемъ.

ЗАКЛЮЧЕНІЕ.

Предлагая это сочиненіе *учащимся* читателямъ, авторъ находитъ не лишнимъ высказать, что онъ считаетъ трудъ свой пособіемъ, по преимуществу, для тѣхъ, кто намѣренъ изучать химію вполнѣ и для нея самой. Здѣсь слишкомъ много подробностей и обобщеній для нуждающагося въ химическихъ знаніяхъ, какъ въ средствѣ для другихъ цѣлей, но для всякаго, — слишкомъ мало фактическихъ подробностей. Отсюда — названіе *«Введеніе къ полному изученію»*, которое авторъ счелъ приличнымъ дать своему учебнику.

Учащійся *будущій химикъ* пусть позволитъ заключить это сочиненіе совѣтомъ: — окончивъ чтеніе, приняться за него еще разъ сначала. То, что успѣлъ извлечь онъ, внимательно прочитавъ эту книгу до конца, будетъ достаточно для того, чтобы многое, при повторенномъ чтеніи, представилось ему съ большею отчетливостью и ясностью —, чтобы ко многому онъ могъ отнестись теперь съ болѣе-самостоятельной, критической точки зрѣнія и, не принимая на вѣру прочитаннаго, оцѣнилъ, съ одной стороны, взаимныя отношенія различныхъ фактовъ и соображеній, съ другой — достоинства и недостатки этихъ послѣднихъ.

ПРИБАВЛЕНІЯ.

Со времени изданія 2-го выпуска этаго сочиненія химія успѣла обогатиться немалымъ числомъ интересныхъ фактовъ. Важнѣйшіе изъ нихъ приводятся здѣсь съ указаніемъ на параграфы, къ которымъ они относятся.

Къ § 103. Способность непредѣльныхъ углеводородовъ къ прямому соединенію даетъ возможность къ интереснымъ синтезамъ. При температурѣ размягченія стекла ацетиленъ переходитъ въ свои полимеры — стиролъ и метастиролъ (см. § 116); онъ можетъ соединяться также съ эфиленомъ, бензоломъ и нафталиномъ, образуя новые углеводороды (съ эфиленомъ — вѣроятно C_4H_6). При тѣхъ же условіяхъ ацетиленъ и эфиленъ могутъ соединяться съ водородомъ (Berthelot).

Къ § 106. 1) Легкій способъ полученія *димэфила* основывается на дѣйствіи избытка перекиси барія на уксусный ангидридъ, при нагрѣваніи (Shützenberger):

$$2\left[\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\Bigg] + BaO_2 = \begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Ba\end{matrix}\Big\}O_2 + C_2H_6 + 2CO_2$$

Реакція эта — при которой, также какъ при электролизѣ, выдѣляется углеводородная группа кислоты — вѣроятно можетъ прилагаться и къ другимъ болѣе сложнымъ аналогамъ.

2) Предѣльные углеводороды американской нефти обладаютъ, какъ видно, строеніемъ $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_nH_{2n}\\CH_3\end{matrix}\right.$. Они даютъ вообще, охлореніемъ и послѣдующими двойными разложеніями, алкоголи нормальные.

Нѣкоторые смѣшанные радикалы $\left\{\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_mH_{2m+1}\end{matrix}\right.$ при изслѣдованіи (Schorlemmer), оказались также тожественными съ углеводородами нефти. — Въ самомъ дѣлѣ, если радикалы C_nH_{2n+1} принадлежатъ нормальнымъ алкоголямъ, т. е. имѣютъ строеніе $\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_nH_{2n}\end{matrix}\right.$, то предѣльные

углеводороды, получаемые соединеніемъ двухъ такихъ радикаловъ, какова бы ни была сложность послѣднихъ, должны всегда имѣть строеніе $\begin{cases} CH_3 \\ C_nH_{2n} \\ CH_3 \end{cases}$. Напр. *діэфилъ* $\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$ будетъ $= \begin{cases} CH_3 \\ (CH_2)_2 \\ CH_3 \end{cases}$ и *мэфилъ-пропилъ* $\begin{cases} CH_3 \\ CH_7 \end{cases}$ (гдѣ $C_3H_7 = CH_2(C_2H_5)$) будетъ тоже $= \begin{cases} CH_3 \\ (CH_2)_2 \\ CH_3 \end{cases}$ и т. д.

3) Изомерія предѣльнаго углеводорода C_4H_{10} доказана (Бутлеровъ, см. § 289). Факты оказались здѣсь совершенно согласными съ предположеніями высказанными ранѣе, основанными на принципѣ химическаго строенія.

Далѣе оказалось также, что *эфилъ-амилъ* C_7H_{16} изомеренъ съ углеводородомъ, получаемымъ изъ кислоты азелаиновой (см. § 185 и 186) (Schorlemmer).

Къ § 110. 1) Изъ бромистаго діамилена, дѣйствіемъ алкогольнаго щелока ѣдкаго натра — и изъ бромистаго тріамилена (см. § 104), при нагрѣваніи съ уксуснокислымъ серебромъ, получены (Bauer) высшіе гомологи ацетилена *рутиленъ* $C_{10}H_{18}$ и *бениленъ* $C_{15}H_{28}$. Оба они жидки, но послѣдній довольно густъ; оба способны соединяться съ бромомъ въ довольно-непостоянныя соединенія. Бромистое соединеніе рутилена, теряя HBr, даетъ, кажется, углеводородъ формулы терпеновъ $C_{10}H_{16}$.

2) Ацетиленъ представляетъ постоянный продуктъ неполнаго сгоранія различныхъ органическихъ веществъ, даже и очень богатыхъ углемъ, напр. нафталина (Berthelot).

Къ § 112. Нынѣ открытъ одинъ углеводородъ принадлежащій къ ряду C_nH_{2n-4} — *валиленъ* C_5H_6 (Reboul), имѣющій способность соединяться съ Br_6 въ кристаллическое предѣльное соединеніе $C_5H_6Br_6$. Судя по этой способности, приходится принять въ валиленѣ тоже строеніе углеродной группы C_5 какъ въ предѣльномъ углеводородѣ C_5H_{12}, въ амиленѣ C_5H_{10} и валериленѣ C_5H_8 (способномъ давать $C_5H_8Br_4$). Валиленъ, вмѣс-

тѣ съ обромленнымъ валериленомъ C_5H_7Br, образуется дѣйствіемъ алкогольнаго щелока ѣдкаго натра на двубромистый валериленъ. Валиленъ представляетъ жидкость, кипящую около 50°. Съ аммоніакальнымъ растворомъ хлористой закисной мѣди, онъ даетъ желтое соединеніе $\left.\begin{matrix}C_5H_5\\C_5H_5\end{matrix}\right\}(Cu_2)''$, получаемое также дѣйствіемъ однобромленнаго валерилена на тотъ же мѣдный растворъ. Соляная кислота выдѣляетъ изъ мѣднаго соединенія валиленъ, и на этомъ основывается способъ его отдѣленія. Съ серебромъ получается валиленное соединеніе бѣлаго цвѣта.

Высшіе углеводороды того же ряда C_nH_{2n-4}, содержащіе отъ 12 до 16 паевъ угля въ частицѣ, найдены (Schorlemmer) въ дегтѣ каменнаго угля. Въ какой степени способны они соединяться съ бромомъ — еще не рѣшено.

Къ § 115. 1) Новѣйшія изслѣдованія (Fittig, Beilstein, Warren и др.) значительно разъяснили взаимныя отношенія и химическое строеніе ароматическихъ углеводородовъ. Въ продуктахъ сухой перегонки (каменнаго угля и т. п.) присутствуютъ, какъ оказалось, только четыре изъ нихъ: — *бензолъ, толуолъ, ксилолъ* и *кумолъ*; цимола же нѣтъ тутъ вовсе. Толуолъ, ксилолъ и кумолъ суть нечто иное, какъ болѣе или менѣе мэфилированный бензолъ. Въ самомъ дѣлѣ, толуолъ получается чрезъ замѣщеніе мэфиломъ одного пая водорода въ бензолѣ, ксилолъ происходитъ при такомъ же замѣщеніи въ толуолѣ, (см. § 115) а кумолъ — при томъ же замѣщеніи въ ксилолѣ.

Замѣщеніе въ толуолѣ (мэфил-фенилѣ) $C_6H_5(CH_3)$ можетъ относится или къ паю водорода мэфильнаго или къ паю водорода фенильнаго, но въ первомъ предположеніи долженъ образоваться эфилъ, и изъ толуола получился бы эфилъ-фенилъ. Между тѣмъ этотъ послѣдній углеводородъ приготовленъ и оказался не тожественнымъ, а изомернымъ съ ксилоломъ. Ксилолъ приходится считать, такимъ образомъ, *двумэфилированнымъ бензоломъ* $C_6H_4(CH_3)_2$. Далѣе опытъ показалъ, что, при окисленіи, бензойную кислоту даютъ тѣ изъ ароматичес-

кихъ углеводородовъ, которые представляютъ бензолъ съ *однимъ* замѣщеннымъ паемъ водорода (толуолъ, эфилъ-фенилъ, амилъ-фенилъ), — а *толуиловая* (бета-толуиловая) кислота (дѣйствіемъ разведенной азотной кислоты) или продуктъ ея окисленія — *терефталевая* кислота (дѣйствіемъ хромокислаго калія съ сѣрной кислотой, ср. § 115) получаются изъ двузамѣщеннаго бензола, — изъ ксилола. Вообще слѣдовательно, въ продуктѣ окисленія, кромѣ углерода принадлежавшаго бензолу, сохраняется еще столько паевъ угля сколько паевъ водорода въ бензолѣ были замѣщены. Но такъ какъ кумолъ изъ дегтя каменнаго угля не даетъ ни бензойной, ни толуиловой или (*) терефталевой кислоты, то онъ представляетъ, по всей вѣроятности, трехзамѣщенный — *трехмэфилированный* бензолъ $C_6H_3(CH_3)_3$. — Кумолъ, получаемый изъ куминовой кислоты изомеренъ какъ съ кумоломъ изъ дегтя каменнаго угля, такъ и съ мезитиленомъ (ср. § 221). Онъ производитъ, при окисленіи, бензойную кислоту, и потому съ вѣроятностью можно считать его однозамѣщеннымъ бензоломъ (пропил-бензоломъ или псейдопропил-бензоломъ) (**).

Такъ какъ синтезъ изомерныхъ ароматическихъ углеводородовъ достигается посредствомъ обромленныхъ производныхъ, при чемъ замѣщающій радикалъ становится, по всей вѣроятности, на мѣсто брома, то приходится заключить, что бромъ въ однобромленномъ толуолѣ и въ однобромленномъ ксилолѣ, изъ которыхъ получены синтетически ксилолъ и кумолъ, стоитъ на мѣстѣ фенильнаго водорода. Существуетъ однакоже и возможность замѣщенія мэфильнаго водорода въ толуолѣ хлоромъ. Послѣдній случай — случай образованія такъ называемаго *хлорбензила* $C_6H_5(CH_2Cl)$ имѣетъ мѣсто, ког-

---

(*) Изъ него происходитъ окисленіемъ чуть-ли не *гомотолуиловая* кислота $C_9H_{10}O_2$.

(**) Случаи большаго или меньшаго замѣщенія водорода въ бензолѣ, различными радикалами C_nH_{2n+1} и изомерію продуктовъ такого замѣщенія можно, разумѣется, предвидѣть заранѣе: формулѣ C_9H_{12} должны, напр., отвѣчать четыре изомера — *пропил-фенилъ*, *псейдопропил-фенилъ*, *мэфил-эфил-фенилъ* и *тримэфил-фенилъ* (кумолъ дегтя каменнаго угля).

да хлоромъ обработывается кипящій толуолъ, при охлореніи же охлажденнаго толуола, или при охлореніи въ присутствіи іода, хотя бы и при нагрѣваніи — получается изомерный съ хлористымъ бензоломъ *хлортолуолъ* $C_6H_4Cl(CH_3)$ (Beilstein). Хлорбензилъ и хлортолуолъ отличаются по точкѣ кипѣнія и по своему химическому содержанію: первый кипитъ при 176° и легко вымѣниваетъ свой хлоръ, второй кипитъ при 158° и, подобно однохлоренному бензолу (хлорфенилу), почти неспособенъ къ двойнымъ разложеніямъ. При окисленіи хромовой кислотой, изъ хлорбензила происходитъ бензойная кислота, а при окисленіи хлортолуола и нитротолуола (очевидно соотвѣтствующаго хлортолуолу по строенію) получаются хлородрациловая и нитродрациловая кислоты (ср. § 182). Такое содержаніе даетъ возможность судить о способѣ помѣщенія хлора и группы NO_2 въ означенныхъ кислотахъ. Различіе въ отношеніи помѣщенія паевъ хлора существуетъ и для двухлоренныхъ производныхъ толуола, которыхъ (предполагая, что паи водорода въ бензолѣ всѣ одинаковы по своему химическому помѣщенію) возможно три (Beilstein): $C_6H_3Cl_2(CH_3)$, $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$, $C_6H_5(CHCl_2)$. Въ самомъ дѣлѣ, извѣстны три двухлоренные изомера. Одинъ изъ нихъ, происходящій обыкновенно при охлореніи, обмѣниваетъ легко одинъ изъ двухъ паевъ хлора; онъ образуется въ чистомъ видѣ если хлористый бензилъ охлоряется при содѣйствіи іода. Другой изомеръ, способный къ обмѣну обоихъ паевъ хлора, есть нечто иное какъ хлорбензолъ, долженствующій, разумѣется, по способу своего происхожденія (см. § 215) имѣть строеніе соотвѣтствующее послѣдней изъ трехъ приведенныхъ формулъ. Третій изомеръ $C_6H_3Cl_2(CH_3)$ получается если обработкѣ хлоромъ, въ присутствіи іода, подвергается толуолъ; въ немъ оба пая хлора не вымѣниваемы; при окисленіи хромовой кислотой, онъ даетъ двухлородрациловую кислоту.

Знакомство съ строеніемъ галоидныхъ производныхъ толуола даетъ возможность судить и о строеніи происходящихъ изъ нихъ изомерныхъ углеводородовъ $C_{14}H_{14}$ — гомологовъ дифенила (см. § 118). *Дибензилъ* получаемый изъ хлорбензила имѣетъ, безъ сомнѣнія, строеніе

$\left\{\begin{matrix} CH_2(C_6H_5) \\ CH_2(C_6H_5) \end{matrix}\right.$, а изъ бромтолуола $C_6H_4Br(CH_3)$ происходитъ изомерный съ дибензиломъ *дитолилъ* $\left\{\begin{matrix} C_6H_4(CH_3) \\ C_6H_4(CH_3) \end{matrix}\right.$ (Fittig). —

2) Парабензолъ, вопреки наблюденіямъ Church'а, оказался вовсе не существующимъ, да и вообще, факты заявленные Church'емъ и относящіеся къ ароматическимъ углеводородомъ — неподтвердились. Вмѣстѣ съ этимъ изгладились и противорѣчія встрѣчавшіяся въ наблюденіяхъ относительно ароматическихъ углеводородовъ.

3) Петролъ тожественъ съ ксиломомъ т. е. представляетъ не что иное, какъ двумэфилированный бензолъ.

4) Цимолъ изъ масла римскаго тмина и цимолъ изъ камфоры положительно различны и изомерны между собою (Fittig). Такъ какъ первый изъ нихъ, подобно ксилолу, даетъ при окисленіяхъ толуиловую или терефталевую кислоту, то всего вѣроятнѣе, что онъ представляетъ двузамѣщенный бензолъ; быть можетъ — *мэфилированно-пропилированный бензолъ* $C_{10}H_{14}=C_6H_4\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\right.$.

Цимолъ изъ камфоры производитъ, при окисленіи, особенную кислоту еще не изученную ближе.

Къ § 116. При сухой перегонкѣ сѣрнистаго бензила, получается между прочимъ углеводородъ *толуиленъ* C_7H_6, представляющій, по эмпирической формулѣ, непосредственно низшій гомологъ циннамола (Märker). Еще не извѣстно аналогиченъ-ли толуиленъ съ циннамоломъ по своимъ химическимъ отношеніямъ.

Къ § 119. Галоидныя производныя углеводородовъ, необразующіяся, какъ извѣстно, вліяніемъ одного іода, легко происходятъ — также какъ и галоидныя производныя феноловъ и кислотъ — дѣйствіемъ іода съ іодною кислотою (Kekulé) или дѣйствіемъ одной іодной кислоты (Peltzer).

Къ § 120. (См. прибавленіе къ § 115).

Къ § 131. Третичные алкоголи, распадаются при окисленіи, производя предѣльныя одноатомныя кислоты,

содержащія менѣе угля, чѣмъ сколько его было въ алкоголѣ (Бутлеровъ).

Такимъ образомъ является слѣдующая правильность: для первичныхъ алкоголей существуетъ двѣ фазы окисленія безъ распаденія частицы — переходъ въ альдегидъ и переходъ въ кислоту; для вторичныхъ алкоголей — одна фаза — переходъ въ кетонъ; для третичныхъ алкоголей окисленіе безъ распаденія вовсе не имѣетъ мѣста. Между строеніемъ третичныхъ алкоголей и натурой кислотъ, происходящихъ при ихъ окисленіи, существуетъ, повидимому, правильная, но еще не выясненная зависимость. Тримэфил-карбинолъ даетъ уксусную и пропіоновую кислоты и немного кислоты муравейной; мэфил-діэфил-карбинолъ — одну уксусную кислоту; пропил-димэфил-карбинолъ — уксусную и пропіоновую кислоты. Замѣчательна близость продуктовъ окисленія у перваго (простѣйшаго) и послѣдняго изъ названныхъ третичныхъ алкоголей, между тѣмъ какъ мэфил-діэфил-карбинолъ изомерный съ послѣднимъ даетъ, не смотря на то что онъ сложнѣе тримэфил-карбинола, одну уксусную кислоту безъ пропіоновой.

Къ § 135. Изопропильный (вторичный) алкоголь получается, присоединеніемъ водорода, нетолько изъ ацетона, но также — вмѣстѣ съ аллильнымъ алкоголемъ — изъ акролеина. Превращеніе это можетъ происходить въ кислой жидкости, (дѣйствіемъ цинка и соляной кислоты), между тѣмъ какъ превращеніе предѣльныхъ альдегидовъ въ алкоголи удается только въ щелочныхъ растворахъ (Linnemann).

Къ § 146. Двуатомная алкогольная натура орсина подтверждается образованіемъ изъ него эфировъ общей формулы $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\R_2'\end{matrix}\right\}O_2$, гдѣ R' изображаетъ радикалъ одноатомной кислоты. Такіе эфиры, представляющіе кристаллическія тѣла, получены дѣйствіемъ на орсинъ хлористаго ацетила, хлористаго бутирила и хлористаго бензоила.

Къ § 147. Въ іодфенолѣ C_6H_5JO, приготовляемомъ дѣйствіемъ іода и іодной кислоты, іодъ легко замѣщается водяными остатками, подъ вліяніемъ расплавленнаго

ѣдкаго кали. При этомъ происходятъ разомъ два изомера — *оксифенолъ (пирокатехинъ)* и *гидрохинонъ* (Lautemmann, Körner). Такое превращеніе заставляетъ догадываться что и іодофенолъ приготовленный упомянутымъ способомъ представляетъ смѣсь двухъ изомеровъ.

Къ § 150. Непосредственно низшій гомологъ эритрита *пропил-фицитъ* $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ — впрочемъ, какъ кажется, не совсѣмъ аналогичный эритриту по свойствамъ,— получается искуственно (Carius) дѣйствіемъ баритовой воды или на неполный хлорангидридъ, $\left.\begin{matrix}C_3H_4Cl_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ приготовленный соединеніемъ хлорноватистой кислоты съ эпихлоргидриномъ (см. § 242), или — на обромленный дихлоргидринъ $\left.\begin{matrix}C_3H_4Cl_2Br\\H\end{matrix}\right\}O$, образующійся прямымъ обромленіемъ дихлоргидрина. Пропилфицитъ не кристаллизуется, а засыхаетъ въ аморфную массу. Онъ легко растворяется въ водѣ, — обладаетъ сильно сладкимъ вкусомъ, и при дѣйствіи слабой азотной кислоты превращается въ четырех-атомную одноосновную *пропил-фицитовую* кислоту $\begin{matrix}H_3\\C_3H_2O\\H\end{matrix}\begin{matrix}\}O_3\\ \\ \}O\end{matrix}$ тоже неспособную кристаллизоваться. Особый непредѣльный, кристаллическій, малорастворимый въ водѣ четырехатомный алкоголь *нафтеновый* $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ получается изъ нафталина (Neuhoff) присоединеніемъ къ нему хлорноватистой кислоты и разложеніемъ щелочью получаемаго тѣла $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Cl_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Слабой азотной кислотой, нафтеновый алкоголь превращается въ особую кислоту *нафтоксаловую* $C_{10}H_8O_6$, вѣроятно — четырехатомную двуосновную.

Къ § 151. Хотя ни одного пятиатомнаго алкоголя еще не приготовлено, но однобромленный валериленъ (см. § 112), вѣроятно, можетъ сдѣлаться исходной точкой для приготовленія такого алкоголя. Онъ соединяется съ Br_4 и даетъ $C_5H_7Br_5$, въ который, быть можетъ, удасться ввести водяные остатки вмѣсто брома. Также мо-

жетъ, вѣроятно, однобромленный валериленъ соединиться съ хлорноватистой кислотой въ тѣло $\left.\begin{matrix}C_5H_7BrCl_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, изъ котораго щелочью долженъ бы получиться алкоголь $\left.\begin{matrix}C_5H_7\\H_5\end{matrix}\right\}O_5$.

Къ § 154. Изъ бензола можно искуственно получить непредѣльный шести-атомный сахаристый алкоголь *фенозъ* $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$, изомерный съ глюкозами (Carius). Бензолъ можетъ соединяться съ хлорноватистой кислотой, образуя неполный хлорангидридъ $\left.\begin{matrix}C_6H_6Cl_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, (способный кристаллизоваться при температурѣ ниже $+ 10^0$ и расплывающійся на воздухѣ), который, при осторожномъ дѣйствіи углекислаго натра, даетъ фенозъ, (при болѣе сильномъ дѣйствіи щелочей, реакція принимаетъ другое направленіе; см. приб. къ § 175). Фенозъ аморфенъ, расплывается на воздухѣ, обладаетъ сладкимъ и вмѣстѣ острымъ вкусомъ. Онъ легко возстановляетъ окись мѣди въ щелочныхъ растворахъ, но, по видимому, не способенъ бродить. — Съ іодоводородной кислотой, изъ феноза и его неполнаго хлорангидрида, можно получить тѣло $C_6H_{13}J$ тожественное, какъ кажется, съ іодистымъ псейдогексиломъ добываемымъ изъ маннита. Такъ какъ тѣло $C_6H_{13}J$ способно производить со щелочами углеводородъ C_6H_{12}, то является слѣдовательно возможность непрямаго перехода отъ углеводорода ароматическаго къ углеводороду ряда C_nH_{2n}.

Къ § 166. 1) Образованія кислотъ дѣйствіемъ на алкоголи углекислоты съ амальгамой натрія, описаннаго Catton'омъ — не происходитъ. Также невѣрны и остальные факты, относительно синтеза разныхъ кислотъ, сообщенные Catton'омъ.

2) Къ интереснымъ случаямъ синтеза кислотъ предѣльныхъ одноатомныхъ принадлежитъ, открытый Frankland'омъ и Duppa, способъ замѣщенія одного или двухъ паевъ водорода въ ацетилѣ уксуснокислаго эфила натріемъ, и потомъ — обмѣнъ натрія на алкогольные радикалы (см. § 235). Строеніе происходящихъ кислотъ

совершенно согласно съ теоріей. Однoэфилированная уксусная кислота представляетъ не что иное какъ *бутириновую* кислоту; изомерная съ нею *двумэфилированная* уксусная кислота—кислоту *изобутириновую*. *Двуэфилированная* уксусная кислота будетъ представлять одно изъ видоизмѣненій капроновой кислоты, безъ сомнѣнія — то самое, которое получится окисленіемъ изъ первичнаго капроноваго алкоголя, представляющаго мэфильный алкоголь, гдѣ пай водорода замѣщенъ радикаломъ C_5H_{11} обозначеннымъ формулой 5-й въ § 129-мъ (двуэфилированнымъ мэфиломъ). Одномэфилированная уксусная кислота окажется конечно тожественной съ извѣстной нынѣ пропіоновой кислотой.

3) Случай синтетическаго образованія кислоты дѣйствіемъ фосгена на предѣльный углеводородъ (C_5H_{12}) имѣетъ мѣсто и для кислоты капроновой (Гарничъ-Гарницкій).

Къ § 173 1). Чрезвычайно интересный способъ образованія особыхъ одноатомныхъ кислотъ $C_nH_{2n-2}O_2$ изъ кислотъ двуатомныхъ одноосновныхъ, получаемыхъ замѣщеніемъ пая кислорода въ щавелевой кислотѣ двумя радикалами C_nH_{2n+1} (см. § 179) — открытъ Frankland'омъ и Duppa. Эфиры послѣднихъ кислотъ, подъ вліяніемъ трехлористаго фосфора (а также — фосфорнаго ангидрида) теряютъ воду, обращаясь въ эфиры кислотъ одноатомныхъ непредѣльныхъ: $C_nH_{2n}O_3 - H_2O = C_nH_{2n-2}O_2$.

Кислоты послѣдней формулы получили слѣдующія названія: изъ *діэтоксаловой* (изолейциновой) кислоты приготовлена кислота *эфилокротоновая*, изъ *этметоксаловой* кислоты (ср. приб. къ § 179) — кислота *мэфилокротоновая*, изъ *димэтоксаловой* кислоты — кислота *мэтакриловая*. При нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали, эфилокротоновая кислота даетъ бутириновую (или, быть можетъ, изобутириновую) и уксусную кислоты; мэфилокротоновая — пропіоновую и уксусную; мэтакриловая — пропіоновую и муравейную. Первыя двѣ изъ этихъ непредѣльныхъ новыхъ кислотъ представляютъ кристаллическія довольно легкоплавкія летучія тѣла, а послѣдняя маслообразна.

2) *Олеиновая* кислота, какъ оказалось при болѣе точномъ изслѣдованіи (Overbeck), способна соединяться прямо съ Br_2. Также содержатся ея гомологи: кислота *гиппогейная* (H. Schröder) и *эруковая* (R. Otto). Насцированный водородъ, дѣйствуя на двубромистый продуктъ послѣдней кислоты, просто отнимаетъ бромъ (также какъ у двубромистой ангеликовой и двубромистой элайдиновой кислоты (Jaffé)) и возрождаетъ эруковую кислоту.

Къ § 174 1) Изъ бромистыхъ соединеній кислотъ ряда $C_nH_{2n-2}O_2$, дѣйствіемъ щелочей, вообще можетъ быть выдѣлено или HBr, причемъ образуются оброменныя кислоты, или — 2HBr. Въ послѣднемъ случаѣ происходятъ кислоты $C_nH_{2n-4}O_2$. Такимъ образомъ, изъ двубромистой олеиновой кислоты получена кристаллическая *стеароловая* кислота $C_{18}H_{32}O_2$, изъ двубромистой гиппогейной — *пальмитоловая* кислота $C_{16}H_{28}O_2$, а изъ двубромистой эруковой кислоты — кислота *бегеноловая* $C_{22}H_{40}O_2$.

2) По наблюденію Süssenguth'а становится вѣроятнымъ, что *линолеиновая* кислота принадлежитъ къ ряду $C_nH_{2n-6}O_2$ и обладаетъ составомъ $C_{16}H_{26}O_2$.

Къ § 175. 1) Неполный хлорангидридъ получаемый изъ бензола съ хлорноватистой кислотой (см. приб. къ § 154) даетъ, при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей, кислоту *бензеновую* $C_6H_4O_2$, тожественную или изомерную съ колловой кислотой (Carius).

$$\left.\begin{matrix}C_6H_6Cl_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left(\left.\begin{matrix}M\\H\end{matrix}\right\}O\right) = C_6H_4O_2 + 3\,MCl + 4H_2O.$$

При перегонкѣ кислоты бензеновой со щелочами происходитъ жидкость, считаемая Carius'омъ за новый углеводородъ — непосредственно-низшій гомологъ бензола — *пентолъ* C_5H_4.

2) Общій синтетическій способъ образованія ароматическихъ кислотъ, (Kekulé) заключается въ совмѣстномъ дѣйствіи углекислоты и натрія на однобромленные ароматическіе углеводороды: изъ монобромбензола получена такимъ образомъ бензойная кислота, изъ монобромтолуола — толуиловая (настоящая—, бетатолуиловая) кислота, изъ монобромксилола — новая кислота

ксилиловая, $C_9H_{10}O_2$, не тожественная, а изомерная съ гомотолуиловой кислотой. — Принимая во вниманіе изомерію одногалоидныхъ производныхъ ароматическихъ углеводородовъ (см. приб. къ § 115), должно ожидать, что этимъ способомъ могутъ быть приготовлены различные изомерные ароматическія кислоты съ опредѣленнымъ, извѣстнымъ строеніемъ.

Къ § 179. Гомологъ кислотъ димэтоксаловой и изолейциновой (діэтоксаловой) — *этметоксаловая* $C_5H_{10}O_3$ — легко получается (въ видѣ эфира) при нагрѣваніи смѣси частичныхъ количествъ іодистаго мэфила и іодистаго эфила съ щавелевымъ эфиромъ и зерненымъ цинкомъ. Этметаксаловая кислота представляетъ кристаллическое, плавкое, летучее вещество.

Къ § 182. 1) Превращеніе въ одноатомную кислоту, дѣйствіемъ іодоводорода, достигнуто для одной изъ двуатомныхъ одноосновныхъ ароматическихъ кислотъ, а именно, изъ кислоты миндальной получена, этимъ способомъ (Crum-Brown), кислота *изотолуиловая* (альфатолуиловая), такъ что миндальная кислота должна быть сочтена *окси-изотолуиловой* кислотой.

2) *Окситолевая* кислота оказалась не существующей (Fittig); за нее принята была нечистая толуиловая кислота, происшедшая отъ того, что толуолъ, взятый для опыта, содержалъ ксилолъ.

3) При кипяченіи алоя (сабура) въ водяномъ растворѣ съ сѣрной кислотой, получается изомеръ кумаровой кислоты — кислота *паракумаровая*, дающая, при дѣйствіи расплавленнаго ѣдкаго кали, параоксибензойную кислоту, къ которой, слѣдовательно, паракумаровая кислота относится также, какъ кумаровая къ салициловой (Hlasiwetz и Malin).

Къ § 185. Интересный случай образованія кислотъ одноатомныхъ, отдѣленіемъ углекислоты, изъ двуосновныхъ двуатомныхъ кислотъ, имѣетъ мѣсто при дѣйствіи свѣта на ихъ растворъ, къ которому примѣшана соль окиси урана. Такимъ образомъ, изъ щавелевой кислоты получена муравейная, изъ янтарной — пропіоновая, изъ пировинокаменной — бутириновая (или изобутириновая?) кислота (Seecamp).

Къ § 188. 1) Терефталевая кислота получается изъ толуиловой (бетатолуиловой) окисляющимъ дѣйствіемъ хромокислаго калія съ сѣрной кислотой (Beilstein и Yssel de Schepper). Превращеніе это объясняетъ возможность полученія какъ той такъ и другой изъ ксилола (см. приб. къ § 115); оно совершенно анологично переходу бутириновой кислоты въ янтарную:

ксилолъ (двумэфилированный бензолъ).

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

толуиловая кислота.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

терефталевая кислота.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

бутириновая кислота.

$$\left\{\begin{matrix}CH_2,CH_3\\ \left.\begin{matrix}CH_2,CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

янтарная кислота.

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CH_2,CO\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CH_2,CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

2) Вещество, названное *инсолиновой* кислотой, есть не что иное, какъ кислота терефталевая съ примѣсью трудно отъ нея отдѣляемой толуиловой кислоты (Hirzel). Въ самомъ дѣлѣ, эта послѣдняя находится между продуктами дѣйствія слабой азотной кислоты на различные терпены $C_{10}H_{16}$.

Къ § 189. Глицериновая кислота, при обработкѣ, сначала, пятихлористымъ фосфоромъ, потомъ — водою, даетъ, вмѣсто двухлоропропіоновой кислоты, которой образованіе можно было ожидать — однохлоропропіоновую. Растворъ этой послѣдней, дѣйствуя на окись серебра, возстановляетъ ее частію и даетъ жидкую кислоту $C_3H_4O_4$. Эта послѣдняя, кажется, одноосновна, и представляетъ непредѣльный аналогъ глицериновой кислоты (Wichelhaus) (ср. § 243).

Къ § 192. Ацеконитовая кислота оказалась, по новымъ анализамъ Bayer'а, имѣющею непредѣльную формулу — изомерною не съ карбаллиловой, а съ аконитовой кислотой.

Къ § 193. Въ настоящее время извѣстны двѣ пре-

дѣльныя четырехатомныя одноосновныя кислоты: *пропилфицитовая* (см. приб. къ § 150) и *эритроглюциновая* $C_4H_4O\left\{\begin{matrix}H_3\\ \\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\ \\ O\end{matrix}$ (Lamparter), получаемая прибавленіемъ крѣпкой азотной кислоты къ концентрированному нагрѣтому раствору эритроглюцина (эритрита). Эритроглюциновая кислота очень легко растворима и не кристаллизуется.

Къ § 194. Нѣкоторыя видоизмѣненія виннокаменной кислоты, дѣйствіемъ возвышенной температуры, могутъ переходить частію одно въ другое; при нагрѣваніи обыкновенной виннокаменной кислоты образуется немного недѣйствующей виннокаменной кислоты. На оборотъ, изъ этой послѣдней, можетъ происходить, нагрѣваніемъ же, виноградная кислота (Dessaignes). Если наблюденія вѣрны, то это превращеніе представляетъ замѣчательный примѣръ возможности перехода отъ настоящаго оптически-недѣятельнаго тѣла къ тѣламъ вращающимъ плоскость поляризаціи.

Къ § 211. Интересный случай образованія діоксимэфилена представляетъ дѣйствіе сѣрной кислоты, при нагрѣваніи, на гликолокислыя и дигликолокислыя соли (Heintz). Между тѣмъ какъ группы $\left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O$ подвергаются разрушенію, остатки $CH_2(HO)$ отъ двухъ частицъ гликолокислой извести или остатокъ $\left.\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}\right\}O$ кислоты дигликоловой служатъ здѣсь, какъ видно, для образованія діоксимэфилена. Близость по составу послѣдняго изъ этихъ остатковъ къ діоксимэфилену — очевидна.

Къ § 217. Frankland и Duppa открыли чрезвычайно-замѣчательный случай образованія кетоновъ, — случай обнаруживающій существованіе такихъ радикаловъ C_nH_{2n-1}, которые одарены способностью фунгировать подобно другимъ алкогольнымъ радикаламъ, но, соединяясь въ моментъ выдѣленія съ водянымъ остаткомъ, — превращаться въ кетоны. Подобно углеводородной группѣ альдегидовъ, которая можетъ образовать сложные эфиры, но при выдѣленіи изъ нихъ

присоединяетъ, вмѣсто двухъ водяныхъ остатковъ, кислородъ, и даетъ альдегидъ (см. § 220),—упомянутые кетонные радикалы обладаютъ, какъ видно, свойствомъ присоединять пай водорода и пай кислорода своимъ углероднымъ сродствомъ. — Производныя, заключающія эти радикалы, представляютъ сложные углекислые эфиры радикала эфила и кетоннаго радикала $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n-1} \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ —. Они получаются въ одно время съ кислотами (см. § 308 и приб. къ § 166), дѣйствіемъ на уксуснокислый эфилъ, сначала, натрія, потомъ — іодистаго эфила, іодистаго мэфила и проч. Кетонные радикалы, здѣсь образующіеся, представляютъ собственно остатокъ ацетона C_3H_5, въ которомъ одинъ или два пая водорода замѣщены одноатомнымъ алкогольнымъ радикаломъ ($C_3H_4(CH_3)=C_4H_7$; $C_3H_3(CH_3)_2$ или $C_3H_4(C_2H_5)=C_5H_9$; $C_3H_3(C_2H_5)_2=C_7H_{13}$); но если изобразить безъ этаго замѣщенія, въ простѣйшемъ видѣ, реакцію дающую начало упомянутымъ углекислымъ эфирамъ, то она можетъ быть выражена слѣдующей схемой:

$$2\left(\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

Превращеніе это происходитъ подъ вліяніемъ натрія (параллельно съ другимъ; см. приб. къ § 166) и образуется собственно углекислый продуктъ, въ которомъ вмѣсто одного или двухъ паевъ водорода въ радикалѣ C_3H_5 стоитъ натрій. Этотъ натрій, при дѣйствіи алкогольныхъ іодангидридовъ, подвергается обмѣну на алкогольный радикалъ. Получаемые вещества суть летучія эфирныя жидкости. Со щелочами онѣ производятъ углекислую соль, эфильный алкоголь и кетонъ большей или меньшей сложности.

Способностью кетонныхъ радикаловъ — легко образовать кетонъ — объяснится вѣроятно и особый случай образованія ацетона, имѣющій мѣсто при нагрѣваніи однохлореннаго и однобромленнаго пропилена съ уксуснокислой окисной ртутью и уксусной кислотой (Linnemann).

Къ § 222. Одинъ изъ многоатомныхъ альдегидовъ удалось недавно получить (Kolbe и Wischin). Хлорангидридъ фталевой кислоты, при обработкѣ цинкомъ и соляной кислотой, даетъ двуатомный *фталевый альдегидъ* $(C_{12}H_4)''\left\{\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right.$. Альдегидъ этотъ получается также дѣйствіемъ амальгамы натрія на растворъ фталевой кислоты. Онъ представляетъ кристаллическое вещество мало-растворимое въ холодной водѣ, и способное образовать кристаллическое соединеніе съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ.

Къ § 226. Изъ числа кислотныхъ *фторангидридовъ* извѣстенъ только одинъ — *фтористый бензоилъ*, получаемый перегонкой хлористаго бензола съ фтороводородокислымъ фтористымъ каліемъ (Бородинъ). Вещество это представляетъ маслообразную жидкость съ ѣдкимъ запахомъ, кипящую при 161°, 5. Превращенія его съ водою, алкоголемъ и амміакомъ соотвѣтствуютъ превращеніямъ кислотныхъ галоидангидридовъ вообще.

Къ § 229. Если вѣрны наблюденія Loew'a, то имъ добытъ щавельный тіо-ангидридъ C_2S_3 (*полуторносѣрнистый углеродъ*) соотвѣтствующій ангидриду C_2O_3 не способному существовать. Тіо-ангидридъ этотъ, представляющій аморфное, бурое, нерастворимое тѣло, получается дѣйствіемъ амміака на тѣло $C_2H_2S_3$ аморфное, фіолетовобурое, отвѣчающее, по эмпирической формулѣ, гліоксиловой кислотѣ. Это же послѣднее образуется само при вліяніи амальгамы натрія на углесѣру и обработкѣ воднаго раствора получаемой смѣси, сначала (для удаленія ртути) сѣроводородомъ, а потомъ соляной кислотой. Оба упомянутыя сѣрнистыя соединенія производятъ со щелочами щавелевокислую соль.

Къ § 233. При нагрѣваніи борнаго ангидрида съ глицериномъ, можно получить эфиръ $\left.\begin{matrix}B'''\\(C_3H_5)'''\end{matrix}\right\}O_3$, представляющій желтую, стекловидную массу, легко разлагаемую теплой водой (Schiff и Bechi).

Къ § 245. При кипяченіи двубромоуксуснокислаго серебра (Debus) — или при нагрѣваніи двухлороуксуснокислаго эфила съ водою до 120° (Geuther) получает-

ся гліоксиловая кислота. Реакція состоитъ здѣсь, слѣдовательно, не въ замѣщеніи галоида водянымъ остаткомъ, какъ это бываетъ въ большинствѣ другихъ случаевъ, а въ замѣщеніи двухъ паевъ галоида паемъ кислорода, также какъ это бываетъ напр. при превращеніи хлоробензола въ бензальдегидъ.

Къ § 246. Анисовая кислота можетъ быть приготовлена изъ параоксибензойной. Эта послѣдняя, при дѣйствіи избытка ѣдкаго кали, вымѣниваетъ оба пая своего воднаго водорода на металлъ, который, въ свой чередъ, двойнымъ разложеніемъ съ іодистымъ мэфиломъ, можетъ быть замѣщенъ этимъ радикаломъ. Полученный такимъ образомъ двумэфильный эфиръ производитъ, подъ вліяніемъ щелочей, соль *анисовой (мэфило-параоксибензойной)* кислоты. Соотвѣтствующимъ способомъ легко получается и *эфило-параоксибензойная* кислота (Ladenburg).

Къ § 255. 1) Интересные діамины общей формулы $R''' \begin{cases} HN \\ H_2N \end{cases}$, въ которой вмѣсто большаго или меньшаго количества паевъ водорода стоятъ одноатомные алкогольные радикалы, — могутъ быть получаемы при участіи радикаловъ одноатомныхъ кислотъ. Въ этихъ діаминахъ R''' представляетъ углеводородный остатокъ кислотнаго радикала и, слѣдовательно, три свободныя единицы сродства принадлежатъ здѣсь, по всей вѣроятности, одному паю угля (напр. $\begin{cases} CH_3 \\ C''' \end{cases}$ = остатокъ ацетила).

Простѣйшій непостоянный представитель ихъ—*ацедіаминъ* $C_2H_3 \begin{cases} HN \\ H_2N \end{cases}$, извѣстный только въ соляхъ,—образуется нагрѣваніемъ хлороводородокислаго ацетамида (Strecker). Соотвѣтствующіе діамины большаго замѣщенія, напр. *двуфенилированные*, *двунафтилированные* и проч., происходятъ при взаимнодѣйствіи кислотныхъ хлорангидридовъ (или самой кислоты), трехлористаго фосфора и анилина или нафтиламина (A. W. Hofmann). Съ хлористымъ ацетиломъ и анилиномъ образуется напр.

$C_{14}H_{14}N_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ (C_6H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$. Такіе діамины вообще очень постоянны и, при высокой температурѣ, перегоняются безъ разложенія. Эфилированіемъ можетъ быть замѣщенъ въ нихъ остальной пай водорода, а далѣе возможенъ переходъ къ гидрату окиси сполна-замѣщеннаго аммонія. Простѣйшій изъ этихъ діаминовъ $\left.\begin{matrix} (CH)''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$, едва ли способный существовать, былъ бы изомеренъ съ ціанистымъ аммоніемъ, который, по видимому, и представляетъ болѣе прочный случай строенія частицы такого состава. Въ самомъ дѣлѣ, въ реакціи хлороформа съ амміакомъ получается ціанистый аммоній, между тѣмъ какъ дѣйствіе хлороформа на анилинъ ведетъ къ образованію сравнительно-постояннаго *формил-дифенил-діамина* $\left.\begin{matrix} CH \\ (C_6H_5) \\ H \end{matrix}\right\} N_2$.

2) *Гуанидинъ* получается искусственно, чистой реакціей, при нагрѣваніи хлорпикрина $CCl_3(NO_2)$ или четырехэфильнаго производнаго $\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ (C_2H_5)_4 \end{matrix}\right\} O_4$ съ амміакомъ, въ запаянной трубкѣ (A. W. Hofmann). Не невѣроятно, что, измѣняя условія реакціи, можно получить этимъ путемъ и тетраминъ $\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ (H_2)_4 \end{matrix}\right\} N_4$ (ср. § 260), къ которому гуанидинъ относится подобно тому какъ неполный ангидридъ съ цѣльной частицей къ своему четырех-атомному гидрату:

$$\left.\begin{matrix} R^{IV} \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 - HO_2 = \left.\begin{matrix} (R^{IV}O)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

$$\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ (H_2)_4 \end{matrix}\right\} N_4 - H_3N = \left.\begin{matrix} [C^{IV}(HN)]'' \\ (H_2)_2 \end{matrix}\right\} N^3.$$

Къ § 277. Подобно образованію дифенила, соединеніемъ двухъ остатковъ бензола $(C_6H_5)''_2 = 2(C_6H_6) - H_2$ образуется бензидинъ (діамидо-дифенилъ) соединеніемъ

двухъ остатковъ анилина, при дѣйствіи натрія на броманилинъ (Glaser):

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) - Br_2 = \left\{\begin{matrix}C_6H_4(H_2N)\\C_6H_4(H_2N)\end{matrix}\right.$$

Къ § 278. Образованіе азопроизводныхъ окисленіемъ изъ амидопроизводнаго т. е. реакціей противоположной той, которой азопроизводныя происходятъ изъ нитропроизводныхъ — будетъ, по видимому, вообще удаваться въ щелочныхъ растворахъ. — Анилинъ, при дѣйствіи слабаго раствора марганцовокислаго кали, даетъ азобензолъ, и вмѣстѣ съ тѣмъ получаются также, въ небольшомъ количествѣ, промежуточные продукты—гидразобензолъ и азоксибензолъ (Glaser).

ОГЛАВЛЕНІЕ.

—

ОБЩІЯ ПОНЯТІЯ.

ОЧЕРКЪ РАЗВИТІЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХЪ ВОЗЗРѢНІЙ.

КЛАССИФИКАЦІЯ ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

ОТНОШЕНІЕ МЕЖДУ ФИЗИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ВЕЩЕСТВЪ.

ЧАСТНОСТИ.

Классъ 1-й. Соединенія углерода съ одноатомными элементами.

Група 1-я. УГЛЕВОДОРОДЫ.

Група 2-я. ГАЛОИДНЫЯ ПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ.

Група 3-я. НИТРОПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ.

Классъ II. Углеродистыя соединенія, содержащія двуатомные элементы.

Група 1-я. АЛКОГОЛИ ИЛИ ГИДРАТЫ УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

а) Одноатомные алкоголи или моногидраты углеводородныхъ радикаловъ.

Группа 4-я. КИСЛОТЫ ИЛИ ГИДРАТЫ ОКСИ-УГЛЕВОДОРОДНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

a) Одноатомныя (и одноосновныя) кислоты или моногидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

b) Двуатомныя кислоты или дигидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

c) Трехатомныя кислоты или тригидраты окси-углеводородныхъ радикаловъ.

Группа 3-я. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ ЧЕТЫРЕХАТОМНЫХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Группа 4-я. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ ТЕЛЛУРА, СЕЛЕНА И СѢРЫ.

Группа 5-я. МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩІЯ ПРОИЗВОДНЫЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ C_nH_{2n-2}

ОЧЕРКЪ ХИМИЧЕСКАГО ЗНАЧЕНІЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХЪ ПАЕВЪ ВЪ ЧАСТИЦАХЪ УГЛЕРОДИСТЫХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

ВАЖНѢЙШІЯ ПОГРѢШНОСТИ.

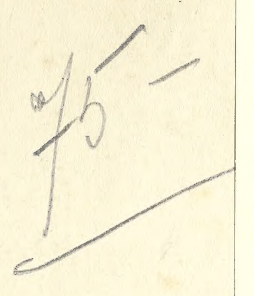
стран.	строка.	напечатано:	должно быть:
10	33	1822	1828
15	20	HCl	NCl
23	35	$C_{16}H_4Na_4O_8$	$C_{16}H_4Na_2O_8$
32	29	$^{36}/_2=23$	$^{46}/_2=23$
47	26	$+C_2H_6$	$+2C_2H_6$
54	18	углерода.	углерода (ср. сноску на стр. 371).
55	14	догликоламидная	дигликоламидная
55	15	$\left[\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\C_2H_2O\end{matrix}\right\}O\right)HO\right]'$	$\left[\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\C_2H_2O\end{matrix}\right\}O\right)''HO\right]'$
60	15	всѣ	три простѣйшіе (см. сноску на стр. 151)
60	20	къ остальнымъ—по 2 пая водорода къ каждому:	къ третьему (въ C_3H_8)—2 пая водорода:
133	13	сцыпленіемъ	сцѣпленіемъ
152	17	C_4H_7	C_4H_9
152	22	$Cn(HnCl)_{2n+2}$	$Cn(H\ и\ Cl)_{2n+2}$
154	8	C_4H_7Cl	C_4H_9Cl
157	18	$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$
169	37	Follens	Tollens
209	14	$+AgCl$	$+AgBr$
212	1	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$
225	11	$C_{10}H_{16}J$	$C_{10}H_{19}J$
233	30	$\begin{matrix}C_2H_3O\}O\\C_2H_4\\C_2H_2O\}O\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_2H_3O\}O\\C_2H_4\\C_2H_3O\}O\end{matrix}$
234	14	$\left.\begin{matrix}C_2H_4O_2\\2(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\2(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O_2$
244	12	$+CHJ_3$	$+CH_3J$
263	27	$\left.\begin{matrix}2C_2H_5\\Hg''\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}2C_2H_5\\Hg''\end{matrix}\right\}S_2$
265	8	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2+H_2O$
267	20	$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)'''Cl\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}(C_3H_5)'''Cl\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$
269	29	результатомъ котораго являются вещества, заключающія болѣе одного пая угля въ частицѣ.	результаты котораго не изслѣдованы.
270	29	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_3H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$
277	28	$\left\{\begin{matrix}H\\CH_2\\CO\\H\end{matrix}\right\}$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\CH_2\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$

стран.	строка.	напечатано:	должно быть:
286	35	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\P_6''\end{matrix}\right\}O \quad \left.H\right\}O$	$\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb''\\H\end{matrix}\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}$
287	26	$\left\{\begin{matrix}CO\\C_2H_4\\CO\end{matrix}\right. \begin{matrix}H\}O\\ \\ \\H\}\end{matrix}$	$\left\{\begin{matrix}CO\\C_2H_4\\CO\end{matrix}\right. \begin{matrix}H\}O\\ \\ \\H\}O\end{matrix}$
308	1 по 6 включит.	—	уничтожить, такъ какъ *сильвиновая* кислота, по новѣйшимъ изслѣдованіямъ Maly, несуществуетъ.
309	16	$\left\{\begin{matrix}CnH_2n\\CO\end{matrix}\right. \begin{matrix}R\}\\ \\H\}O\end{matrix}$	$\left\{\begin{matrix}CnH_2n\\CO\end{matrix}\right. \begin{matrix}R\}O\\ \\H\}O\end{matrix}$
328	2	нихъ	нихъ (см. прибавленіе 2-е къ § 182 на стран. 686).
340	24	слизевой (ср. § 198).	пирослизевой.
345	37	а распадается, частію—на углекислоту и бензойную кислоту, частію—на углекислоту и бензолъ.	возгоняется безъ разложенія.
346	8	вѣрны	вѣрны (см. приб. 2-е къ § 188 на стран. 687).
347	16	$\left.\begin{matrix}(CnH_{2n-1})CN\\H_2\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(CnH_{2n-1})CN\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$
356	13	ацеконитовая	ацеконитовая (срав. прибавл. къ § 192-му на стр. 687).
360	31	(Sb)'	(Sb'''O)'
369	22	слизевая	пирослизевая (см. сноску на стран. 485).
384	28	слизевой	пирослизевой
390	9	$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}R'''\\R'''\end{matrix}\right\}O\right]^{VI}\\R'_4\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}R'''\\R'''\end{matrix}\right\}O\right]^{V}\\R'_4\end{matrix}\right\}O_4$
391	25	типа CnH_{2n-4}	типа CnH_{2n-2}
392	32	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O$
410	4	изомерныхъ	изомерныхъ первичныхъ
414	20	$+NCl$	$+NaCl$
419	26	$C_{15}H_{13}NO_3$	$C_{15}H_{33}NO_3$
443	20	Wöhher'a	Wöhler'a
453	17	$\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\2(CO)\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\2(CO)\end{matrix}\right.$
459	17	$\left.\begin{matrix}[(NO)'''Br]''\\R_2\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}[(NO)'''Br]''\\R_2\end{matrix}\right\}O_2$,
476	21	$C\left\{\begin{matrix}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$
477	1	фиръ	Эфиръ
480	14	(Wurtz и Friede)	(Würtz и Friedel)

стран.	строка.	напечатано:	должно быть:
484	21	соединенія одного	соединенія,—одного
885	4	$C_5Ha_4Br_2Na_2O_4$	$C_5H_4Br_2Na_2O_4$
489	31	$\left.\begin{matrix}R'\\PO'''\end{matrix}\right\}O$ $H_2\}O_3$ и *двуэфилофосфор-* *ныя* кислоты $\left.\begin{matrix}R''_2\\PO\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\ \\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}R'\\PO'''\end{matrix}\right\}O$ $H_2\}O_2$ и *двуэфилофосфор-* *ныя* кислоты $\left.\begin{matrix}R'_2\\PO'''\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\ \\O\end{matrix}$
492	21	гамоанисовой	гомоанисовой
500	24	значительно	значительное
502	2	$(Cl)^{IV}$	$(N^{V}Cl)^{IV}$
502	21	$\left.\begin{matrix}R'''\\H_6\end{matrix}\right\}N,$	$\left.\begin{matrix}R'''\\H_6\end{matrix}\right\}N_3$,
503	15	$\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}N,\ R''(HN''')''$	$\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}N=R''(N'''H)''$,
503	15	$\begin{matrix}R'_2\}N\\R'''\\R''\}N\end{matrix}$	$\begin{matrix}R'\}N\\R'''\\R''\}N\end{matrix}$
504	20	$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}R''\\R''\end{matrix}\right\}O\right]''HO\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left[\left(\left.\begin{matrix}R''\\R''\end{matrix}\right\}O\right)''HO\atop H_2\right]N$
510	13	тѣлъ	тѣмъ
513	15	$\left.\begin{matrix}H_2\\C_7H_4O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\begin{matrix}H_2\}N\\C_7H_4O\\H\}O\end{matrix}$
531	35	гдѣ H замѣщенъ	гдѣ H_3 замѣщены
532	14	гидро-тортронило-	гидро-тартронило-
540	24	въ гликолилѣ	въ гликоколлѣ
544	8	$\begin{matrix}H\}N\\C_2O_2\\(H_4N)\}O\end{matrix}$	$\begin{matrix}H\}O\\C_2O_2\\(H_4N)\}O\end{matrix}$
544	16	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$
545	28	*оксисалициламидъ*	*салициламидъ*
557	19	$\begin{matrix}CH_3\\ \left\{\left.\begin{matrix}CO\\H_4N\end{matrix}\right\}O\right.\end{matrix}$	$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\H_4N\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$
573	6	въ ціанокислую	въ углекислую
576	5	$2\left(\left.\begin{matrix}CN\\C_3H\end{matrix}\right\}O\right)$	$2\left(\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}O\right)$
591	20	*билипрозина*	*билипразина*
593	4	анилинъ (амидофенолъ)	анилинъ (амидобензолъ)
598	25	$3C_6HN_2$	$3C_6H_4N_2$
603	21	$R'As$ $'_3As$	R'_5As , R'_3As
626	11	$\left.\begin{matrix}R_3Sn\\R_3n\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}R_3Sn\\R_3Sn\end{matrix}\right\}$
633	20	$C(CH_3)_2$	$(CH_3)_2SnO$

Вполнѣ сознавъ необходимость сужденія о способѣ химическаго взаимнодѣйствія элементарныхъ паевъ въ сложной частицѣ, авторъ этой книги формулировалъ свою мысль въ 1861 г., въ статьѣ „о химическомъ строеніи веществъ“. Принципъ химическаго строенія былъ положенъ имъ, вслѣдъ за тѣмъ, въ основу своего преподаванія и всѣхъ научныхъ работъ, а потомъ — и въ основаніе этаго сочиненія, первый выпускъ котораго изданъ болѣе двухъ лѣтъ тому назадъ. Между тѣмъ, въ химической иностранной литературѣ послѣднихъ двухъ лѣтъ все чаще и чаще встрѣчались статьи слѣдующія болѣе или менѣе тому же принципу. Наконецъ, недавно издана въ Германіи книга H. L. Buff'a сполна на немъ основанная. — Все это позволяетъ смотрѣть на принципъ химическаго строенія какъ на дѣйствительно-необходимое слѣдствіе фактическаго развитія науки, и — надѣяться, что онъ скоро найдетъ себѣ болѣе рѣшительное и распространенное приложеніе.

Октября 27-го 1866 г.


75 —

LUX
LIBERTAS